# KRYSTALLOGRAPHISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

IN DER

# REIHE DER GLYKOKOLLDERIVATE.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT IN ERLANGEN

VORGELEGT VON

**ADOLF SCHMELCHER**

AUS MÜNCHEN.

---

LEIPZIG

WILHELM ENGELMANN

1892.

(Separat-Abdruck aus: Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. XX. Band.)

# Vorwort.

Vor ungefähr Jahresfrist sandte Herr Prof. Dr. K. Kraut in Hannover eine Reihe organischer Körper an das mineralogische Institut zu München.

Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte mir das gesammte Material zur krystallographischen Bearbeitung zu überlassen, die ich im Laufe des vergangenen Jahres in dem genannten Institute ausführte.

Herrn Prof. Dr. K. Kraut sowohl, als meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Groth, welcher mich bei der Ausführung vorliegender Arbeit freundlichst unterstützte, spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Zu den Messungen der Krystalle diente ein Fuess'sches Goniometer mit horizontalem Limbus, Modell Nr. 2.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0142

# Einleitung.

Die das Molekül irgend eines Körpers bildenden Atome resp. Atomgruppen sind in einer für diesen Körper specifisch bestimmten Art und Weise mit einander verbunden. Sie stellen im Raume einen Atombau von bestimmtem Gefüge dar. Dieses Gefüge ist das Resultat der wirkenden atomistischen Kräfte und bildet die wahre chemische Constitution.

Die Substitutionstheorie lässt nun einen neuen Körper dadurch entstehen, dass sie dem Gefüge des Ausgangskörpers einen Baustein entnimmt und ihn durch einen anderen ersetzt. Dadurch wird — im Allgemeinen wenigstens — am Grundplane der Molekel nicht gerüttelt, sondern es tritt nur an einer bestimmten Stelle eine Aenderung ein.

Wenn man nun annimmt, dass die Krystallform eine Function der chemischen Constitution ist, so muss sich in der Krystallform des durch die Substitution neu entstandenen Körpers jene Partie der Form der Muttersubstanz wiederfinden, die durch den unverändert gebliebenen Theil der Molekel bedingt ist.

Ein Beispiel möge dies verdeutlichen.

Sarkosin entsteht aus Glykokoll durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe durch das Radical Methyl.

| Glykokoll: | Sarkosin: |
|---|---|
| $CH_2.N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ | $CH_2.N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$ |
| $COOH$ | $COOH$ |

Es ist daraus ersichtlich, dass beiden Körpern ein gewisser Theil ihrer Constitution gemeinsam ist. Aeussert sich nun dieser bei der Krystallisation in gleicher Weise, so müssen sich an ihren Krystallen gleiche Zonen finden.

Dies ist nun thatsächlich der Fall. Glykokoll und Sarkosin zeigen gleiche Prismen- und fast gleiche Längsdomenzone. Der Substituent scheint nur auf die Querdomenzone ändernd einzuwirken.

Nicht immer ist mit der Substitution eine Aenderung unbedingt verbunden. Ist die krystallographische Wirkung des Substituenten der des

ersetzten Atoms resp. Radicals gleich, so wird die Form des neuen Körpers derjenigen seiner Muttersubstanz völlig gleichen; wir sprechen sie als isomorphe Körper an.

Im Allgemeinen bringen verschiedene Substituenten verschiedene Aenderungen hervor. Groth hat für diese Erscheinung den Namen Morphotropie eingeführt und schreibt denjenigen Substituenten eine grössere »morphotropische Kraft« zu, welche eine grössere Aenderung in der Krystallform hervorzurufen im Stande sind.

Diese Veränderungen beschränken sich auf die Erhaltung oder Erniedrigung der Symmetrie des Systemes, Verkürzung oder Verlängerung der Axen.

Die grosse Reihe von Untersuchungen und Beobachtungen auf diesem Gebiete haben bis jetzt zu nur wenigen allgemeinen Grundsätzen geführt. Als die wichtigsten mögen folgende hier angeführt werden:

1) Der Einfluss des Substituenten ist um so geringer, je grösser das Molekül und je höher die Symmetrie des Krystallsystemes des Ausgangskörpers ist.

2) Die Aenderung, welche die Krystallform erleidet, ist um so geringer, je weniger der chemische Charakter einer Verbindung durch die Substitution verändert wird.

Um nun einen weiteren Beitrag zu den bereits gefundenen Beziehungen zu liefern, habe ich die vorliegende Reihe von Verbindungen auf ihren krystallo-chemischen Zusammenhang untersucht und die Resultate in dieser Schrift niedergelegt.

Die von mir untersuchte Reihe besteht aus folgenden Körpern:

Glykokoll, Monochloressigsäure, Glycolsäure, Sarkosin, Diglycolaminsäure, Hippursäure, Ortho-, Meta- und Para-Tolursäure, Ortho-, Meta- und Para-Methoxybenzursäure, Alanin, Methylalanin, Benzoylalanin, Benzoylsarkosin.

In Bezug auf die Darstellung habe ich die Arbeit in zwei Theile getheilt. Im ersten Theile werden die untersuchten Körper beschrieben, im zweiten die Beziehungen erörtert, welche dieselben in chemisch-krystallographischer Hinsicht zu einander besitzen.

# I. Krystallographischer Theil.

## 1. Glykokoll

(Glycin, Amidoessigsäure).

$$\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

Von diesem Körper liegen Messungen von verschiedener Seite vor*). Da dieselben jedoch sämmtlich älteren Datums, habe ich meinen Ausgangskörper einer neuen Messung unterworfen. Die erhaltenen Werthe stimmen mit den von Schabus beobachteten, wie die Tabelle zeigt, gut überein.

Das Glykokoll lässt sich durch Krystallisation aus Wasser leicht in schönen, grossen Krystallen erhalten. Die von mir gewonnenen waren Combinationen von einem Pinakoid mit zwei prismatischen Formen (vgl. Fig. 1 u. 2). Die eine von diesen, welche meist vorherrschend ist, giebt den Krystallen einen kurzsäulenförmigen Habitus und wurde deshalb sowohl von Schabus, als von mir als das verticale Prisma $n\{110\}\infty P$ angenommen. Fast jede von diesen Prismenflächen war geknickt und lieferte am Goniometer zwei Bilder; so wurden für das Prisma $\{110\}$ als Grenzwerthe gefunden:

Fig. 1.

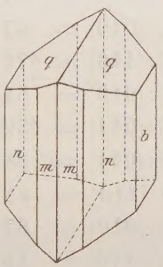
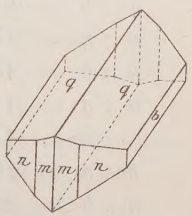



Fig. 2.




$$(1\bar{1}0):(110) = 75^0 31' \text{ und } 78^0 10'.$$

Die zur Berechnung genommenen Werthe sind die Mittel aus sämmtlichen Messungen.

Bei grösseren Krystallen sind die Flächen nicht mehr einfach geknickt, sondern stetig gekrümmt und geben innerhalb der Grenzwerthe eine grosse Anzahl von Bildern.

Neben dem als $\{110\}\infty P$ angenommenen Grundprisma findet sich fast stets ein vorn stumpferes Deuteroprisma $m\{210\}\infty P\frac{1}{2}$, aber in bedeutend schwächerer Entwickelung. $\{\bar{1}11\}+P$ war bei meinen Krystallen nicht zur Ausbildung gelangt.

Parallel der Symmetrieebene zeigen die Krystalle eine sehr vollkommene Spaltbarkeit, eine ziemlich deutliche ist noch nach der Basis vor-

*) Nicklès, Laurent, Gerh. C. r. d. trav. chim. 1849, October. — Keferstein, Pogg. Ann. **99**, 288. — Schabus, Preisschrift: Bestimmung von Krystallgestalten etc. Wien 1855.

handen, eine dritte von Curtius*) nach der Querfläche $\{100\}\infty\breve{P}\infty$ beobachtete muss als sehr unvollkommen bezeichnet werden.

Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie fällt mit der Axe $b$ zusammen, die zweite bildet mit der Klinoaxe $a$ einen sehr kleinen Winkel, so dass die Auslöschung fast parallel den Kanten der Flächen $qb$ erfolgt.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}8532 : 1 : 0{,}4530$$
$$\beta = 68^0\,21\tfrac{1}{2}'.$$

(Axenverhältniss nach Schabus: $a : b : c = 0{,}8426 : 1 : 0{,}4538$; $\beta = 68^0\,20'$.)

Beobachtete Formen: $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $n = \{110\}\infty P$, $m = \{210\}\infty\breve{P}2$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$.

| | Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: | Von Schabus beobachtet: | berechnet: |
|---|---|---|---|---|---|
| $q : q$ | $= (0\bar{1}1):(011) =$ | $*45^0\,40'$ | — | $*45^0\,44'$ | — |
| $q : b$ | $= (011):(010) =$ | $67\;10$ | $67^0\,10'$ | $67\;8$ | — |
| $n : n$ | $= (1\bar{1}0):(110) =$ | $*76\;50$ | — | $*76\;8$ | — |
| $n : b$ | $= (110):(010) =$ | $51\;50$ | $51\;35$ | $51\;56$ | — |
| $n : q$ | $= (110):(011) =$ | $*59\;30$ | — | — | $59^0\,30\tfrac{1}{2}'$ |
| | $(1\bar{1}0):(011) =$ | $88\;25$ | $88\;35\tfrac{3}{4}$ | — | $88\;22\tfrac{1}{2}$ |
| $m : m$ | $= (2\bar{1}0):(210) =$ | $44\;5$ | $43\;15\tfrac{1}{2}$ | — | $43\;0$ |
| $m : b$ | $= (210):(010) =$ | $67\;49$ | $68\;22\tfrac{1}{4}$ | — | $68\;30$ |
| $m : n$ | $= (210):(110) =$ | $16\;15$ | $16\;47\tfrac{1}{4}$ | — | $16\;34$ |
| $m : q$ | $= (210):(011) =$ | $63\;0$ | $62\;40\tfrac{1}{2}$ | — | — |
| $(c) : (a)$ | $= (001):(100) =$ | — | $68\;21\tfrac{1}{2}$ | — | $68\;20$ |
| $(a) : m$ | $= (100):(210) =$ | — | $21\;37\tfrac{3}{4}$ | — | — |
| $(a) : n$ | $= (100):(110) =$ | — | $38\;25$ | — | — |

## 2. Monochloressigsäure, $\begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

Diese, wie die nachfolgende Glycolsäure, habe ich nur behufs Erforschung der Constitution meines Ausgangskörpers mit in diese Arbeit hereingezogen.

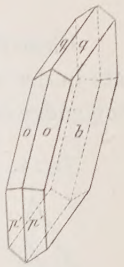
Eine Messung derselben liegt, wie es scheint, noch nicht vor.

Die Monochloressigsäure krystallisirt aus Wasser in schönen Krystallen, welche Combinationen von drei prismatischen Formen mit einem Pinakoide vorstellen. Die Prismen sind, wie bei der Amidoessigsäure, vorn stumpf,

*) Curtius, Ueber Glykokoll. Journ. für prakt. Chemie, neue Folge **26** 155.

aber nie so vorherrschend, dass sie den Krystallen einen säulenförmigen Habitus verleihen könnten. Hier ist das Pinakoid am stärksten entwickelt, und verleiht den Krystallen jenes Aussehen, welches verursacht hat, dass dieselben in den meisten chemischen Lehrbüchern als »rhombische Tafeln« fungiren.

Fig. 3.




Dieses Aussehen erhalten sie ganz besonders dann, wenn, wie es bisweilen vorkommt, die in der Figur mit *o* bezeichnete prismatische Form nur sehr schwach zur Ausbildung gelangt ist.

Die Krystalle sind nicht sehr beständig. Bei feuchter Luft nehmen die Anfangs glänzenden Flächen bald ein mattes Aussehen an.

Nach dem stark entwickelten Pinakoide *b*, sowie nach der Querfläche $a\{100\}\infty P\infty$ herrscht eine sehr vollkommene Spaltbarkeit.

Die optische Axenebene liegt parallel *b*.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}8476 : 1 : 0{,}5633$$
$$\beta = 70^{0}\,43\tfrac{1}{4}'.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $p' = \{210\}\infty\breve{P}2$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $o = \{111\}-P$.

| | Winkelwerthe: Beobachtet: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $p' : p'$ | $= (2\bar{1}0) : (210) =$ | *42° 12′ | — |
| $(a) : p'$ | $= (100) : (210) =$ | — | 21° 6′ |
| $b : q$ | $= (010) : (011) =$ | *62 0 | — |
| $c : q$ | $= (001) : (011) =$ | — | 28 0 |
| $p' : q$ | $= (210) : (011) =$ | *68 54 | — |
| $p' : o$ | $= (210) : (111) =$ | 39 40 | 39 50 |
| $o : b$ | $= (111) : (010) =$ | 69 0 | 69 3 |
| $o : o$ | $= (1\bar{1}1) : (111) =$ | 42 0 | 41 53½ |
| $q : q$ | $= (0\bar{1}1) : (011) =$ | 56 5 | 56 0 |
| $o : q$ | $= (111) : (011) =$ | 26 30 | 26 18 |
| $(a) : (m)$ | $= (100) : (110) =$ | — | 37 39½ |
| $(a) : (r)$ | $= (100) : (101) =$ | 43 0 (mit Mikroskop) | 42 48½ |
| $(r) : (c)$ | $= (101) : (001) =$ | — | 27 55 |
| $(a) : (c)$ | $= (100) : (001) =$ | 70 0 (mit Mikroskop) | 70 43 16″ |

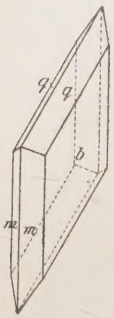
NB. Die eingeklammerten Buchstaben bedeuten Flächen, welche nicht beobachtet.

### 3. Glycolsäure, $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

(Oxyessigsäure.)

Diese Säure ist bereits von Groth gemessen. Derselbe hat die Resultate in der »Zeitschrift für Krystallographie« **5**, 308 mitgetheilt, welcher ich Folgendes entnehme.

Fig. 4.




Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}77 : 1 : 1{,}34$$
$$\beta = 65^0.$$

Wasserhelle Krystalle, vollkommen vom Habitus derjenigen der Soda, d. h. tafelförmig nach der Symmetrieebene $b = \{010\}$ $\infty\breve{P}\infty$ und begrenzt von zwei scharfkantigen prismatischen Formen $m = \{110\}\infty P$ und $q = \{011\}\breve{P}\infty$, welche meist nur einseitig vorhanden sind.

$$m : b = (110):(010) = 32^0$$
$$q : b = (011):(010) = 39\tfrac{1}{2}$$

Der Winkel $\beta$ wurde auf dem drehbaren Objecttische des Mikroskopes gemessen.

### 4. Sarkosin*), $\begin{matrix} CH_2.N < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \\ | \\ COOH \end{matrix}$

(Methylglykokoll.)

Von diesem Körper liegt noch keine erschöpfende Messung vor. Wohl giebt Kopp**) an, dass Sarkosin rhombisch sei, ein Axenverhältniss von $a : b = 0{,}7954 : 1$ und einen Prismenwinkel von $p : p = 103^0\,0'$ (Körperwinkel) besitze, allein die Bestimmung der Axe $c$ und der übrigen Winkelwerthe scheint er nicht vorgenommen zu haben, vielleicht wegen der schwierigen Erhaltbarkeit schöner, messbarer Krystalle.

Das in Wasser ausserordentlich leicht lösliche Sarkosin krystallisirt daraus nur in sehr übersättigter Lösung, dann aber sehr rasch und ohne brauchbare Krystalle zu bilden. Mir ist es nur ein einziges Mal gelungen und zwar aus schwach alkoholischer Lösung schöne Krystalle zu erhalten. Werden diese nur einen Tag in einem nicht fest verschlossenen Gefässe aufbewahrt, so sind sie, infolge ihrer grossen Zerfliesslichkeit, zu keiner Untersuchung mehr zu gebrauchen.

---

*) Volhard, Annalen der Chemie **123**, 261.

**) Kopp, Annalen der Chemie und Pharmacie **62**, 311.

In ein und derselben Krystallisation fanden sich die verschiedensten Ausbildungsformen neben einander. Ich habe vier charakteristische Typen davon herausgegriffen und sie in den Figg. 5, 6, 7, 8 wiedergegeben. Man sieht den grossen Wechsel der auftretenden Formen als solche, wie den

Fig. 5.

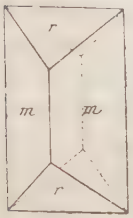



Fig. 6.

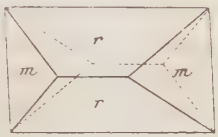
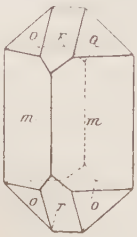



Fig. 7.

Fig. 8.




ihrer Entwickelung. Constant ist das Prisma $m$ und das Querdoma $r$; der Habitus Fig. 8 mit der Pyramide $o$ fand sich verhältnissmässig häufiger als der von Fig. 7 mit der Basis $c$.

Nach letzterer herrscht eine sehr vollkommene Spaltbarkeit. Eine zweite, aber viel minder deutlich, ist nach dem Brachypinakoid vorhanden, welcher auch die optische Axenebene parallel liegt.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}7959 : 1 : 0{,}9038.$$

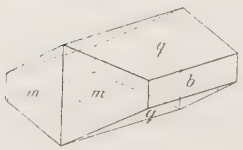
Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $r = \{101\}\bar{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $o = \{111\}P$.

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $m : m = (110) : (1\bar{1}0)$ | $= *77^0\ 2'$ | — |
| $m : o = (110) : (111)$ | $= *34\ 34$ | — |
| $o : c = (111) : (001)$ | $=$ — | $55^0\ 26'$ |
| $r : c = (101) : (001)$ | $= 49\ 0$ | $48\ 38$ |
| $r : r' = (101) : (\bar{1}01)$ | $= 97\ 40$ | $97\ 16$ |
| $o : o' = (111) : (\bar{1}11)$ | $= 80\ 0$ | $80\ 13\frac{1}{2}$ |
| $o : o = (1\bar{1}1) : (111)$ | $= 61\ 32$ | $61\ 42$ |
| $m : r = (110) : (101)$ | $= 53\ 48$ | $54\ 21\frac{1}{2}$ |
| $(a) : r = (100) : (101)$ | $=$ — | $41\ 22$ |
| $c : (q) = (001) : (011)$ | $=$ — | $42\ 6\frac{1}{2}$ |

**5. Diglycolaminsäure***), $\begin{matrix} CH_2.N < \begin{matrix} CH_2COOH \\ H \end{matrix} \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

Krystalle, welche ich von der bisher noch nicht gemessenen Säure durch Herrn Prof. Kraut erhielt, zeigten einen typisch-rhombischen Habitus. Sämmtliche waren Combinationen von zwei stumpf-prismatischen Formen, welche sich unter einem rechten Winkel schnitten, das eine meist bedeutend stärker entwickelt, und dadurch den Krystallen ein kurzsäulenförmiges Aussehen verleihend. Ein die beiden Prismen seitlich abstumpfendes Pinakoid war meist nur schwach zur Ausbildung gelangt (vergl. Fig. 9).

Fig. 9.




Die $m$-Flächen der Krystalle waren schön und glänzend, nicht so die $q$-Flächen. Diese waren stets geknickt und von den dadurch entstandenen, sich unter einem äusserst stumpfen Winkel berührenden Flächen eine meist bedeutend stärker, ja bis zum völligen Verschwinden der anderen ausgebildet. Ich hatte es also streng genommen nicht mit einem, sondern mit zwei Prismen in der $q$-Zone zu thun, welche als Grenzwerthe für

$$q : q = (0\bar{1}1) : (011) = 51^0\,56' \text{ und } 49^0\,18'$$

ergeben. Der Berechnung des Axenverhältnisses wurde das Mittel ($50^0\,42'$) aus 15 gemessenen Krystallen zu Grunde gelegt.

Diese Vicinalitätserscheinung erinnert an das Glykokoll, wo ich in der Prismenzone den ganz analogen Fall beobachtet und bei seiner Beschreibung mitgetheilt habe.

Nach dem Pinakoide $b$ zeigen die Krystalle eine sehr vollkommene Spaltbarkeit, eine weitere ebenfalls sehr deutliche nach der Querfläche $\{100\}\infty\bar{P}\infty$.

Diesem Pinakoide parallel liegt die optische Axenebene. Die erste Mittellinie fällt mit der Verticalaxe $c$ zusammen und ist auf $q$ der Austritt je einer Axe sichtbar.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}7055 : 1 : 0{,}4738.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$.

*) Heintz, Annalen der Chemie und Pharm. **128**, 140.

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $m : m = (1\bar{1}0) : (110)$ | $= *70^{\circ}24'$ | — |
| $q : q = (011) : (0\bar{1}1)$ | $= *50\ 42$ | — |
| $m : b = (110) : (010)$ | $= 54\ 48'$ | $54^{\circ}48'$ |
| $q : b = (011) : (010)$ | $= 64\ 40$ | $64\ 39$ |
| $m : q = (110) : (011)$ | $= 75\ 38$ | $75\ 42\frac{3}{4}$ |
| $m' : q = (1\bar{1}0) : (011)$ | $= 104\ 10$ | $104\ 17$ |
| $q : b = (011) : (010)$ | $= 64\ 40$ | $64\ 39$ |
| $(a) : (r) = (100) : (10\bar{1})$ | $=$ — | $56\ 7$ |
| $(a) : m = (100) : (110)$ | $=$ — | $35\ 12$ |
| $(a) : (r_1) = (100) : (20\bar{1})$ | $=$ — | $36\ 40$ |
| $(c) : q = (001) : (0\bar{1}1)$ | $=$ — | $25\ 21$ |

## 6. Hippursäure, $\begin{matrix} CH_2.N < CO.C_6H_5 \\ | \qquad\quad H \\ COOH \end{matrix}$

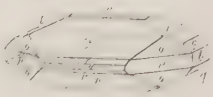
(Benzoylglykokoll.)

Diese Säure wurde von Dauber*), Schabus**), Miller***) und Bodewig†) gemessen. Es war deshalb nicht mehr nöthig sie einer neuen Messung zu unterziehen, sondern ich habe meinen späteren Untersuchungen die Angaben Bodewig's zu Grunde gelegt.

Dieser theilt mit, dass die gewöhnliche Hippursäure eine andere Ausbildungsform besitzt, als die von Kochs††) aus Benzoesäure und Glykokoll synthetisch dargestellte. Während letztere bald kurz-, bald langprismatisch und nur (s. Fig. 10) die Flächen $a$, $p$, $r$, $c$, $q$ zeigt, liefert die gewöhnliche viel flächenreichere Krystalle von mehr tafelförmigem Aussehen (s. Fig. 11).

Fig. 10.

Fig. 11.



Die Spaltbarkeit geht bei der angenommenen Stellung parallel der Basis $c$, ebenso die optische Axenebene.

Die Ausbildungsformen zeigen die copirten Figuren, die Messungsresultate folgende Zusammenstellung.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}8391 : 1 : 0{,}8616.$$

*) Dauber, Annalen der Chem. u. Pharm. **73**, 202

**) Schabus, Wien. Akad.-Ber. 1850.

***) Miller, Qu. J. ch. Soc. **5**, 97.

†) Bodewig, Groth's Zeitschrift **4**, 64.

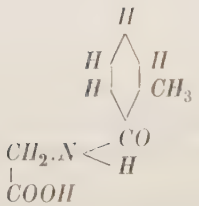
††) Pflüger's Archiv 1879, 64.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $p = \{110\}\infty P$, $r = \{101\}\bar{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $n = \{102\}\frac{1}{2}\bar{P}\infty$, $l = \{012\}\frac{1}{2}\breve{P}\infty$, $o = \{111\}P$.

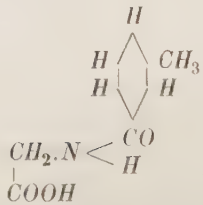
| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $p : p = (110):(1\bar{1}0) =$ | 80° 0′ | 80° 1′ |
| $a : p = (100):(110) =$ | 39 55 | 40 0½ |
| $q : o = (011):(111) =$ | *37 53 | — |
| $q : p = (011):(110) =$ | *65 11 | — |
| $a : r = (100):(101) =$ | 44 14 | 44 14½ |
| $a : o = (100):(111) =$ | 52 3 | 52 7 |
| $p : o = (110):(111) =$ | 36 46 | 36 43 |
| $b : q = (010):(011) =$ | 49 15½ | 49 15 |

## Die Tolursäuren.

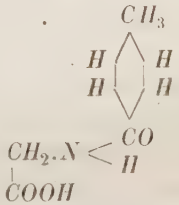
*o-*



*m-*

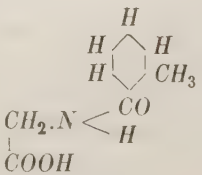


*p-*



Diese Säuren sind sämmtlich leicht krystallisirbar. Dabei bilden Ortho- und Para-Säure schöne, gut messbare Krystalle, während die Meta-Säure nur schwer in solchen zu erhalten ist.

Von der Ortho- und Meta-Säure lag noch keine, von der Para-Säure nur eine veraltete Messung von Keferstein*) vor. Dessen Angaben über die Symmetrie des Systemes sind aber zweifellos unrichtig und habe ich sie deshalb nicht näher in Betracht gezogen.

**7. *o*-Tolursäure****), 

(Toluylglykokoll.)

Diese Säure lässt sich durch Krystallisation aus Wasser, Alkohol und Aether in schönen, mit glänzenden Flächen versehenen Krystallen erhalten.

*) Keferstein, Annalen der Chemie u. Pharm. **98**, 361.

**) Ueber diese Säure ist noch nichts publicirt.

Doch ist die Ausbildungsweise aus den verschiedenen Lösungsmitteln eine sehr verschiedene. Während die Krystalle, welche ich aus Wasser gewann, ein fast rhombisches Aussehen besassen (vergl. Fig. 12), zeigten die aus Alkohol erhaltenen Tafeln ächt monosymmetrischen Habitus und waren insofern flächenreicher, als neben den in Fig. 12 vorhandenen Flächen noch

Fig. 12.

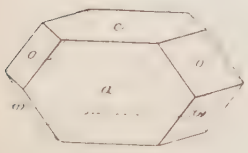
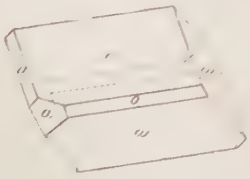


Fig. 13.

Fig. 14.



eine weitere prismatische Form $n$ auftrat (vgl. Fig. 13). Eine dritte Ausbildungsart, die ebenfalls aus alkoholischer Lösung erhalten wurde, war dicktafelförmig und zeigte bei vorherrschender Entwickelung von $\omega$ und $c$ die Flächen $a$ und $o$ verhältnissmässig schwach angedeutet (vgl. Fig. 14).

Der Berechnung des Axenverhältnisses wurden die Messungen der aus Wasser erhaltenen Form Fig. 12 zu Grunde gelegt. Ihre Flächen, wenn auch ziemlich klein, lieferten am Goniometer gute Bilder, wenigstens bedeutend bessere als die der aus Alkohol gewonnenen Formen. Ich habe deshalb die Messungen dieser nicht besonders aufgeführt, sondern will hier nur bemerken, dass die von gut ausgebildeten Flächen erhaltenen Werthe sehr gut mit denjenigen der aus Wasser erhaltenen Form übereinstimmen.

Neben der in Fig. 12 gegebenen Ausbildungsart erhielt ich aus Wasser auch noch Krystalle von fast eben demselben Habitus; nur die $o$-Flächen zeigten bedeutend schwächere Entwickelung.

Nach $c$ herrscht eine sehr vollkommene Spaltbarkeit, die optische Axenebene liegt parallel der Längsfläche $(\infty\breve{P}\infty)$.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}3431 : 1 : 1{,}2821$$
$$\beta = 77^{0}\,8'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$. $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$. $o = \{111\}-P$, $\omega = \{\bar{1}11\}P$, $n = \{210\}\infty\breve{P}2$.

| | Winkelwerthe: Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $a : c = (100):(001)$ | $= *77^{0}\ 8'$ | — |
| $\omega : \omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$ | $= *91\ 26$ | — |
| $a' : \omega = (\bar{1}00):(\bar{1}11)$ | $= *65\ 13$ | — |
| $o : \omega = (111):(\bar{1}11)$ | $= 61\ 29$ | $61^{0}\,23'$ |

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $o : \omega = (1\bar{1}1):(\bar{1}11) =$ | $115^0 27'$ | $115^0 18\frac{1}{4}'$ |
| $o : c = (111):(001) =$ | 52 14 | 52 $6\frac{3}{4}$ |
| $c : \omega = (001):(\bar{1}11) =$ | 63 7 | 63 $11\frac{1}{2}$ |
| $o : o = (1\bar{1}1):(111) =$ | 78 26 | 78 32 |
| $a : (r) = (100):(101) =$ | — | 39 $37\frac{3}{4}$ |
| $a : (m) = (100):(110) =$ | — | 52 38 |
| $n : n = (2\bar{1}0):(210) =$ | 66 44 | 66 $25\frac{2}{3}$ |
| $a : n = (100):(210) =$ | 33 22 | 33 13 |

## 8. *m*-Tolursäure*), $\begin{array}{l} CH_2.N < \begin{array}{l} CO \\ H \end{array} \\ | \\ COOH. \end{array}$ ($CH_3$)

Von allen Körpern der ganzen Reihe war dieser wohl am schwersten in messbaren Krystallen zu erhalten, obwohl die Krystallisation aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln versucht wurde. Alkohol, Essigäther, Alkohol und Chloroform, Alkohol und Glycerin, Ligroin und Aceton, Amylalkohol, sowohl allein, als mit Essigäther und Glycerin lieferten keine zur Messung brauchbaren Krystalle. Da versuchte ich durch äusserst langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels mein Ziel zu erreichen. In Wasser gelöst überliess ich die Säure in einem mit Baumwolle gut verschlossenen Gefässe der Krystallisation. Nach längerer Zeit fand ich zwar sehr kleine, aber mit glänzenden Flächen begrenzte Säulchen, welche das Aussehen von rein tetragonalen Prismen besassen. An beiden Enden waren sie von kleinen Flächen begrenzt, die jedoch stets verschiedener Art waren, indem sich an dem einen Ende eine Domen-, an dem anderen Ende eine Pyramidenfläche vorfand. Dieses hemimorphe Verhalten zeigte sich bei sämmtlichen Krystallen.

Die optische wie krystallographische Untersuchung ergab die scheinbar tetragonalen Säulchen als das Product der im Gleichgewicht etwickelten, nach der Zonenaxe aber bedeutend gestreckten Längs- und Querfläche des monosymmetrischen Systemes. Von letzterem Pinakoide, welches durch den Austritt einer optischen Axe charakterisirt war und auf welcher die Auslöschung || den Kanten der Flächen *ab* erfolgte, nahm ich stets diejenige Fläche als die vordere, welche bei der gezeichneten Stellung (die Domenfläche unten hinten) im Polarisationsinstrumente das Axenbild ausserhalb des querlaufenden Fadens zeigte.

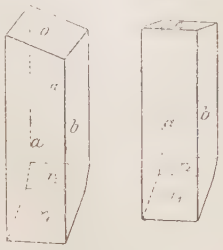
*) Noch nicht publicirt.

Obwohl alle gemessenen Krystalle einer Krystallisation entstammten, ergab die Messung doch verschiedene Symbole für die Fläche *o*.

Diese Pyramidenfläche war stets nur einzählig vorhanden und bei den verschiedenen Krystallen in ihrer Lage verschieden, bald links, bald rechts vorn oder hinten.

Von den querlaufenden Domen waren meist zwei in Combination vorhanden (vgl. Fig. 15).

Fig. 15. Fig. 16.



Eine fast senkrecht zu der scheinbar tetragonalen Säule sich ergebende vollkommene Spaltbarkeit (vgl. Fig. 16) vervollständigt das tetragonale Aussehen. Ein solches an beiden Enden durch Spaltungsflächen abgegrenztes Säulchen kann nur durch Zuhülfenahme der optischen Untersuchung als dem monosymmetrischen Systeme angehörend bestimmt werden. Denn die Neigung der Endfläche ist so gering, dass ich erst nach Messung von 42 Krystallen eine Axenschiefe von 89° 42′ constatiren konnte.

Die Flächen *a*, *b* und *o* lieferten gute Bilder, nicht so die Domenflächen *r*, welche meist durch einen Spalt unterbrochen waren, der sich etwas in den Krystall hinein fortsetzte.

Die gezeichnete Form (Fig. 15) fand sich in zwei gut ausgebildeten Krystallen. Ich nahm die hier auftretende Pyramide als Grundpyramide $\{111\}-P$ und berechnete das angegebene Axenverhältniss aus dieser. Neben derselben fanden sich an anderen Krystallen die Pyramiden $\{364\}-\frac{3}{2}\breve{P}2$, $\{121\}-2\breve{P}2$ und $\{\bar{2}.5.10\}\frac{1}{2}\breve{P}\frac{5}{2}$. Von den Hemidomen trat am häufigsten $\{401\}4\breve{P}\infty$, seltener $\{301\}3\breve{P}\infty$ und $\{501\}5\breve{P}\infty$ auf.

Erwähnung verdient noch, dass die Säure auch aus Essigäther in schönen Tafeln krystallisirt, von welchen ich auch einige gemessen und als asymmetrisch bestimmt habe; allein da die Anfangs wasserhellen Krystalle sich nach wenigen Stunden trübten und theilweise zerfielen, sind sie höchstwahrscheinlich Krystalle mit Krystalläther und ziehe ich sie deshalb — weil zu meinen Untersuchungen nicht brauchbar — nicht näher in Betracht.

Die Resultate der Messung sind:

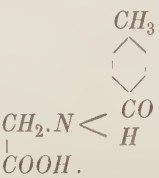
Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}1198 : 1 : 0{,}3346$$
$$\beta = 89° 42'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $r_1 = \{301\}-3\breve{P}\infty$, $r_2 = \{401\}-4\breve{P}\infty$, $r_3 = \{501\}-5\breve{P}\infty$, $o = \{111\}-P$, $o_1 = \{121\}-2\breve{P}2$, $o_2 = \{364\}-\frac{3}{2}\breve{P}2$, $o_3 = \{\bar{2}.5.10\}\frac{1}{2}\breve{P}\frac{5}{2}$.

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $a : c = (100) : (001)$ | $= *89^0\,42'$ | — |
| $a : o = (100) : (111)$ | $= *73\ 55$ | — |
| $b : o = (010) : (111)$ | $= *72\ 15$ | — |
| $a' : r_1 = (\bar{1}00) : (\bar{3}0\bar{1})$ | $= 48\ 0$ | $47^0\,57\frac{3}{4}'$ |
| $a' : r_2 = (\bar{1}00) : (\bar{4}0\bar{1})$ | $= 40\ 0$ | $39\ 47\frac{3}{4}$ |
| $a' : r_3 = (\bar{1}00) : (\bar{5}0\bar{1})$ | $= 34\ 23$ (Schimm.-Messung) | $33\ 42$ |
| $a : o_1 = (100) : (121)$ | $= 75\ 5$ | $75\ 49$ |
| $b : o_1 = (010) : (121)$ | $= 58\ 23$ | $57\ 22\frac{1}{2}$ |
| $a : o_2 = (100) : (364)$ | $= 78\ 45$ | $78\ 25$ |
| $b : o_2 = (010) : (364)$ | $= 63\ 30$ | $63\ 56$ |
| $a' : o_3 = (\bar{1}00) : (\bar{2}.5.10)$ | $= 87\ 3$ | $86\ 55$ |
| $b : o_3 = (010) : (\bar{2}.5.10)$ | $= 80\ 50$ | $80\ 31$ |

### 9. *p*-Tolursäure*)



Ihre aus Essigäther gewonnenen Krystalle besitzen mit denen der *o*-Tolursäure gewisse Aehnlichkeit. Es sind wasserhelle, monosymmetrische Tafeln mit schönen, gut messbaren Flächen. Bei der gewählten Stellung (vgl. Fig. 17) ist das den tafelförmigen Habitus erzeugende, stark ent-

Fig. 17.

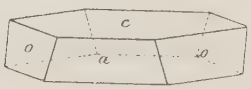
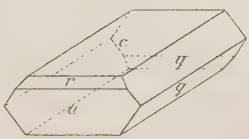



Fig. 18.




wickelte Pinakoid *c* die Basis, *a* die Querfläche und *o* eine negative Hemipyramide. Bei der Berechnung des Axenverhältnisses habe ich — wegen der späteren Erörterungen — diese nicht als $-P$, sondern als $-2P$ angenommen.

Eben so gut ausgebildete, aber wesentlich anders gestaltete Formen erhält man durch Krystallisation aus sehr verdünntem Alkohol. Die beiden Pinakoide *a* und *c* treten allerdings auch hier auf, allein statt der Hemipyramide das Klinodoma *q* und das Hemidoma *r*. Nach der *q*-Zone sind die Krystalle gestreckt (vgl. Fig. 18).

*) Kraut, Annalen der Chem. **98**, 360.

Nach der Basis $c$ herrscht eine sehr vollkommene Spaltbarkeit. Die optische Axenebene liegt parallel der Symmetrieebene und kann man auf $c$ den Austritt einer Axe beobachten.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}1058 : 1 : 1{,}3763$$
$$\beta = 85^0\,32'.$$

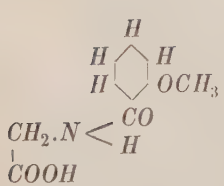
Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $o = \{221\}-2P$, $q = \{011\}P\infty$, $r = \{101\}-P\infty$.

| Winkelwerthe: | Beobachtet I und II*): I. | II. | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $a : c = (100):(001) =$ | *85°32′ | 85°47′ | — |
| $c : o = (001):(221) =$ | *72 7 | — | — |
| $o : o = (2\bar{2}1):(221) =$ | *89 48 | — | — |
| $r : c = (101):(001) =$ | — | 48 27 | $48^0\,31\frac{1}{2}'$ |
| $r : a = (101):(100) =$ | — | 37 5 | $37\ 0\frac{1}{2}$ |
| $c : q = (001):(011) =$ | — | 53 29 | 53 55 |
| $a : q = (100):(011) =$ | — | 87 12 | $87\ 22\frac{1}{4}$ |
| $a : o = (100):(221) =$ | 48 47 | — | $48\ 40\frac{3}{4}$ |
| $a : (m) = (100):(110) =$ | — | — | $47\ 47\frac{1}{2}$ |
| $a : (n) = (100):(210) =$ | — | — | $28\ 51\frac{1}{4}$ |
| $a : (s) = (100):(201) =$ | — | — | $21\ 13\frac{1}{2}$ |

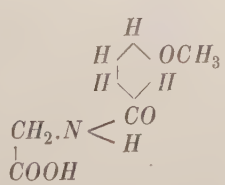
## Die Methylooxybenzursäuren**).

(Methoxybenzursäuren — Benzursäuren.)

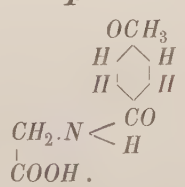
*o-*



*m-*



*p-*



Diese Säuren sind sämmtlich gut krystallisirbar. Messungen von ihnen lagen noch nicht vor.

---

*) I. Krystalle aus Essigäther, II. Krystalle aus Alkohol.

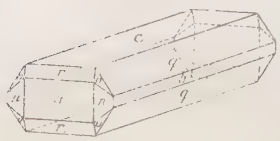
**) Noch nicht publicirt.

## 10. *o*-Methoxybenzursäure, $C_6H_4(OCH_3).CO.N(H).CH_2.COOH$.

(Methylosalicylursäure — oder Methoxybenzoylglykokoll.)

Die 14 gemessenen, verhältnissmässig flächenreichen Krystalle waren als solche von Herrn Prof. Kraut zugesandt worden. Sie hatten das Aussehen von nach einer Zone in die Länge gestreckten Tafeln (vgl. Fig. 19).

Fig. 19.



Die Ausbildung der Flächen der langprismatischen ($q$) Zone war eine gute, die der Endflächen dagegen eine bedeutend schlechtere. Eine Entwickelung, wie sie die ideale Figur zeigt, war nie zu beobachten, sondern trat von den einzelnen Formen meist nur eine Fläche begrenzend auf.

Parallel $c$ herrscht eine vollkommene Spaltbarkeit, ebenso nach $b$. Die optische Axenebene liegt letzterem Pinakoide parallel, erste Mittellinie ist die Axe $a$.

Die Resultate der Messung sind:

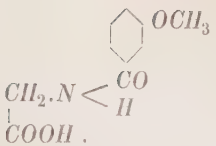
Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}7791 : 1 : 1{,}4478.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $r = \{101\}\bar{P}\infty$, $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $o = \{111\}P$, $n = \{210\}\infty\bar{P}2$. Ausserdem $s = \{201\}2\bar{P}\infty$, $t = \{102\}\frac{1}{2}\bar{P}\infty$, $u = \{301\}3\bar{P}\infty$, $x = \{211\}2\bar{P}2$.

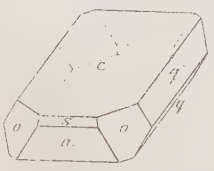
| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $b : n = (010):(210) =$ | *68° 43′ | — |
| $b : q = (010):(011) =$ | *34 38 | — |
| $c : q = (001):(011) =$ | 55 30 | 55° 22′ |
| $c : r = (001):(101) =$ | 62 20 | 61 42 |
| $c : s = (001):(201) =$ | 74 32 | 74 56½ |
| $c : t = (001):(102) =$ | 50 40 | 51 5½ |
| $c : u = (001):(301) =$ | 79 53 | 79 50½ |
| $q : r = (011):(101) =$ | 74 25 | 74 22½ |
| $q : s = (011):(201) =$ | 81 30 | 81 42 |
| $q : t = (011):(102) =$ | 68 51 | 69 5 |
| $q : u = (011):(301) =$ | 84 4 | 84 14¾ |
| $a : x = (100):(211) =$ | 23 34 *) | 25 20 |
| $n : q = (210):(011) =$ | 72 44 | 72 37½ |

*) Schimmermessung. Weitere Messungen, welche nur zur Symbolbestimmung vorgenommen wurden, führe ich nicht an.

**11. *m*-Methoxybenzursäure,** 

Die Krystalle dieser Säure habe ich mir durch Krystallisation aus Alkohol verschafft. Sie wird daraus in gut messbaren Formen erhalten, welche an die aus Alkohol sich bildenden Krystalle der *p*-Tolursäure erinnern. Sie besitzen ächt monosymmetrischen Habitus und stellen tafelförmige Combinationen zweier Pinakoide (*a* und *c*) mit zwei prismatischen Formen dar (vgl. Fig. 20).

Fig. 20.




Nach demjenigen Pinakoid, das durch seine besonders starke Entwickelung den tafelförmigen Habitus erzeugt, nach *c*, herrscht eine sehr vollkommene Spaltbarkeit. Ich habe daher, in Analogie mit den füheren Formen, dieses wiederum zur Basis gewählt.

Die optische Axenebene liegt parallel der Längsfläche $\{010\}\infty\breve{P}\infty$ und tritt auf *c* eine Axe aus.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}1098 : 1 : 1{,}5849$$
$$\beta = 73^0\,7'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $o = \{111\}-P$, $s = \{201\}-2\breve{P}\infty$.

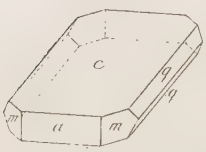
| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $a : c = (100):(001)$ | $= *73^0\ 7'$ | — |
| $c : q = (001):(011)$ | $= *56\ 36$ | — |
| $o : o = (1\bar{1}1):(111)$ | $= *75\ 16$ | — |
| $a : s = (100):(201)$ | $= 16\ 33$ | $16^0 55'$ |
| $s : c = (201):(001)$ | $= 56\ 34$ | $56\ 12$ |
| $a : o = (100):(111)$ | $= 46\ 9$ | $46\ 13$ |
| $a : q = (100):(011)$ | $= 80\ 50$ | $80\ 48$ |
| $o : q = (111):(011)$ | $= 34\ 38$ | $34\ 35$ |
| $c : o = (001):(111)$ | $= 55\ 12$ | $55\ 16\frac{3}{4}$ |
| $a : (r) = (100):(101)$ | $=$ — | $29\ 6\frac{1}{2}$ |
| $a : (m) = (100):(110)$ | $=$ — | $46\ 43\frac{1}{4}$ |

## 12. *p*-Methoxybenzursäure, $\begin{matrix} CH_2.N < \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \\ | \\ COOH. \end{matrix}$ $\begin{matrix} \diagdown\diagup OCH_3 \\ \diagup\diagdown \end{matrix}$

(Anisursäure.)

Schon dem äusseren Ansehen nach gleichen die aus Alkohol erhaltenen Krystalle ausserordentlich denen der eben beschriebenen *m*-Benzursäure. Nur sind die Tafeln meist etwas dünner und statt von der Pyramide —*P* vom Prisma {110}∞*P* begrenzt (vergl. Fig. 21). Hier überträgt sich jedoch die äussere Aehnlichkeit auch auf die Winkel, und zwar in dem Grade, dass Zweifel aufkommen könnten, ob die als *m*- und *p*-Säure bezeichneten Körper nicht identisch seien. Die optische Untersuchung ergiebt jedoch eine andere Lage der optischen Axenebene. Während sie bei jener parallel der Symmetrieebene, ist sie hier senkrecht zu dieser und kann man im Polarisationsinstrumente den symmetrischen Austritt beider Axen auf *c* beobachten.

Fig. 21.




Spaltbarkeit nach *c* sehr vollkommen.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}0856 : 1 : 1{,}5183$$
$$\beta = 73^0\,31'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $q = \{011\}\bar{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$.

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $a : c = (100):(001) =$ | *73° 31′ | — |
| $c : q = (001):(011) =$ | *55 31 | — |
| $a : m = (100):(110) =$ | *46 9 | — |
| $a : q = (100):(011) =$ | 80 35 | 80° 45′ |
| $c : m = (001):(110) =$ | 78 30 | 78 39 |
| $q : m = (011):(110) =$ | 45 0 | 45 6¾ |
| $a : (r) = (100):(101) =$ | — | 29 41 |
| $a : (o) = (100):(111) =$ | — | 46 1 |
| $m : (o) = (110):(111) =$ | — | 23 52 |
| $q : (o) = (011):(111) =$ | — | 34 44 |

## 13. Alanin, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

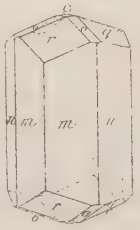
($\alpha$-Amidopropionsäure.)

So leicht dieser Körper aus den verschiedensten Lösungsmitteln krystallisirt erhalten werden kann, ebenso schwierig ist es von ihm Krystalle zu gewinnen, die eine Messung gestatten. Dies mag vielleicht Schuld daran sein, dass ich von diesem doch ziemlich bekannten Körper nirgends eine krystallographische Untersuchung finden konnte.

Bei den Krystallisationsversuchen erhält man fast stets feine Säulchen und Nadeln, aber mit rauhen und unebenen Flächen, hin und wieder büschelförmige, spiess- und federartige Krystallgebilde. Die grössten Krystalle erhielt ich aus einer Lösung in Alkohol und Holzgeist, allein zur Messung waren sie ebenfalls nicht brauchbar.

Durch ausserordentlich langsame und vorsichtige Krystallisation aus Wasser bekam ich schliesslich doch Krystalle, welche eine verhältnissmässig genaue Messung zuliessen. Ebenfalls Nadeln von sehr geringer Grösse, besassen sie doch an ihrem nicht aufgewachsenen Ende statt der gewöhnlich auftretenden einen Endfläche deren mehr. Sie zeigten ein Längs- und Querdoma und eine die Combinationskante derselben abstumpfende Pyramide (vgl. Fig. 22). Diese Flächen konnten nur mit der Lupe unterschieden werden. Die kleine Basis war stets matt, von den übrigen Flächen war $r$ die glänzendste und meist am stärksten entwickelte. Constant war das Auftreten der zwei prismatischen Formen $m$ und $n$.

Fig. 22.




Parallel dem Makropinakoid glaubte ich eine Spaltbarkeit constatiren zu können.

Die Auslöschung ergab sich als gerade (parallel den Prismenkanten), die optische Axenebene als parallel der Basis.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}9971 : 1 : 0{,}4949.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $n = \{120\}\infty\breve{P}2$, $r = \{101\}\bar{P}\infty$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $o = \{112\}\frac{1}{2}P$*), $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$**).

*) Die $o$-Flächen waren für die Messung unbrauchbar.

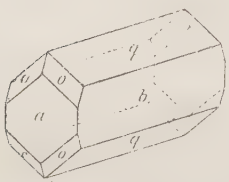
**) Nur bei einigen Krystallen schwach angedeutet.

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $m : m = (1\bar{1}0):(110)$ | $= *89^0 50'$ | — |
| $n : n = (1\bar{2}0):(120)$ | $= 126\ 35$ | $126^0 44\frac{1}{2}'$ |
| $(b) : q = (010):(011)$ | $= *63\ 40$ *) | — |
| $m : n = (110):(120)$ | $= 18\ 30$ | $18\ 27$ |
| $m : q = (110):(011)$ | $= 71\ 42$ | $71\ 45$ |
| $n : q = (120):(011)$ | $= 66\ 40$ | $66\ 38$ |
| $m : r = (110):(101)$ | $= 71\ 56$ | $71\ 39$ |
| $n : r = (120):(101)$ | $= 79\ 0$ | $78\ 30$ |
| $r : q = (101):(011)$ | $= 36\ 55$ | $36\ 36$ |
| $c : r = (001):(101)$ | $= 26\ 1$ | $26\ 24$ |
| $r : a = (101):(100)$ | $= 63\ 50$ | $63\ 36$ |
| $c : q = (001):(011)$ | $= 26\ 0$ | $26\ 20$ |

## 14. Methylalanin**), $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.N \\ | \\ COOH \end{matrix} < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}$.

Dieses erhielt ich bereits in schönen Krystallen zur Untersuchung. Sie hatten fast sämmtlich die Form beistehender Figur, nur war die Pyramide $o$ oft noch schwächer entwickelt oder fehlte ganz. Aber auch bei den Krystallen, wo sie auftrat, waren stets nur zwei Flächen zur Ausbildung gelangt. Die Fläche $b$ war bald mehr, bald minder vorherrschend.

Fig. 23.




Nach diesem Pinakoide $b$ fand ich eine sehr vollkommene Spaltbarkeit. Die optische Axenebene liegt parallel $a$, auf dem Längsdoma $q$ tritt je eine Axe aus.

Eine krystallographische Untersuchung dieses Körpers von anderer Seite lag nicht vor.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}7406 : 1 : 0{,}8501 .$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $o = \{111\}P$.

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $q : q = (0\bar{1}1):(011)$ | $= *80^0 44'$ | — |
| $(c) : q = (001):(011)$ | $= \quad —$ | $40^0 22'$ |

*) Auf dem drehbaren Objecttische des Mikroskopes gemessen.

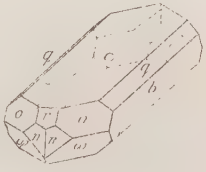
**) Lindenberg, Journ. für prakt. Chemie (2) **12**, 244.

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $a : o = (100):(111) =$ | $*48^0\,50'$ | — |
| $o : q = (111):(011) =$ | — | $41^0\,10'$ |
| $o : o = (1\bar{1}1):(111) =$ | $58\ 15$ | $58\ 21$ |
| $o : b = (111):(010) =$ | $60\ 45$ | $60\ 49$ |
| $q : b = (011):(010) =$ | — | $49\ 38$ |
| $a : (p) = (100):(110) =$ | — | $36\ 31\frac{1}{2}$ |
| $a : (r) = (100):(101) =$ | — | $41\ 4$ |
| $(c) : o = (001):(111) =$ | — | $55\ 0$ |

**15. Benzoylalanin,** $C_6H_5 . CO . NH . CH(CH_3) . COOH$.

Benzoylalanin, bisher ebenfalls noch nicht gemessen, krystallisirt aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln in schönen, gut messbaren Krystallen. Doch gehen aus verschiedenen Lösungsmitteln etwas verschiedene Ausbildungsweisen hervor. Die flächenreichsten, wie sie die Figur zeigt, erhält man aus absolutem Alkohol.

Fig. 24.




Das zur Basis gewählte Pinakoid $c$ ist stets vorherrschend und giebt den Krystallen ein tafelförmiges Aussehen.

Parallel zu diesem Pinakoide $c$ ist eine sehr vollkommene Spaltbarkeit vorhanden.

Die optische Axenebene liegt parallel der Längsfläche $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$ und tritt auf $c$ eine Axe aus.

Die Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}0728 : 1 : 0{,}8506$$
$$\beta = 78^0\,32\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $o = \{221\}-2P$, $\omega = \{\bar{2}21\}2P$, $r = \{201\}-2\breve{P}\infty$, $n = \{210\}\infty\breve{P}2$.

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $q : q = (0\bar{1}1):(011) =$ | $*79^0\,30'$ | — |
| $c : o = (001):(221) =$ | $*60\ 1$ | — |
| $o : o = (2\bar{2}1):(221) =$ | $*78\ 38$ | — |
| $c : r = (001):(201) =$ | $49\ 55$ | $49^0\,45\frac{3}{4}'$ |

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $n : o = (2\bar{1}0):(22\bar{1})$ = | 26° 24′ | 26° 29′ |
| $n : n = (2\bar{1}0):(2\bar{1}0)$ = | 55 30 | 55 27 |
| $c : \omega = (00\bar{1}):(\bar{2}2\bar{1})$ = | 73 14 | 73 16 |
| $q : \omega = (01\bar{1}):(\bar{2}2\bar{1})$ = | 47 52 | 47 58 |
| $\omega : \omega = (\bar{2}\bar{2}1):(\bar{2}2\bar{1})$ = | 89 9 | 88 56 |
| $o : \omega = (22\bar{1}):(\bar{2}2\bar{1})$ = | 78 20 | 78 $20\frac{3}{4}$ |
| $\omega : n = (\bar{2}2\bar{1}):(2\bar{1}0)$ = | 32 30 | 32 $39\frac{3}{4}$ |
| $q : n = (01\bar{1}):(2\bar{1}0)$ = | 80 22 | 80 38 |
| $o : o = (2\bar{2}\bar{1}):(\bar{2}2\bar{1})$ = | 133 20 | 133 17 |

## 16. Benzoylsarkosin, $\begin{matrix} CH_2.N < CO.C_6H_5 \\ | \quad\quad\quad CH_3 \\ COOH. \end{matrix}$

Diese Säure ist nur schwer in einigermassen gut messbaren Krystallen zu erhalten. Am schönsten bekommt man sie aus etwas alkoholhaltigem Wasser und zwar in Gestalt ausserordentlich feiner Nadeln, welche eine glänzende Endfläche besitzen. In den von mir gemessenen Krystallen war diese von einer so geringen Grösse, dass sie nur mit der Lupe genau gesehen werden konnte. Sie neigt sich gegen die scharfe Kante der prismatischen Zone, welche aus zwei Formen besteht (vgl. Fig. 25). Die Messung konnte nur mit Zuhülfenahme des verkleinernden Fernrohres vorgenommen werden.

Fig. 25.

Bei einigen Krystallen waren die Prismenflächen rauh und gestreift, bei anderen wieder schön glänzend. In Bezug auf ihre Entwickelung waren die beiden Formen $m$ und $n$ so ziemlich im Gleichgewichte.

Ausser diesen zur Messung benutzten Krystallen erhielt ich aus Wasser noch bedeutend grössere; Nadeln, welche nahe an der Basis, wo sie aufgewachsen waren, ebenfalls zwei prismatische Formen zeigten, sich aber bald verjüngten und in lange, stetig gerundete Spiesse ausliefen. Eine versuchte Messung dieser Spiesse lieferte kein brauchbares Resultat.

In ihrem ganzen Habitus erinnern die Krystalle des Benzoylsarkosins ausserordentlich an die des Alanins, und überträgt sich die Aehnlichkeit sogar auf die Winkelwerthe. Da aber jeder innigere Zusammenhang zwischen diesen Körpern fehlt, will ich diese Thatsache nur constatiren, ohne sie näher zu verfolgen.

Parallel der Querfläche $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$ herrscht eine vollkommene Spaltbarkeit.

Die Auslöschung ist gegenüber den Prismenkanten schief, etwa $8^0$ gegen dieselben geneigt.

Eine krystallographische Untersuchung dieses Körpers lag noch nicht vor. Diese Resultate der Messung sind:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}0802 : 1 : ?$$
$$\beta = 74^0\,38'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $n = \{120\}\infty \breve{P}2$, $c = \{001\}0P$ ($a = \{100\}\infty \breve{P}\infty$ Spaltungsfläche).

| Winkelwerthe: | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $(a) : c = (100) : (001)$ | $= *74^0\,38'$*) | — |
| $m : m = (1\bar{1}0) : (110)$ | $= *92\ 20$ | — |
| $(a) : m = (100) : (110)$ | $= 46\ 10$ | $46^0\,10'$ |
| $a : n = (100) : (120)$ | $= 63\ 50$ | $64\ 21$ |
| $c : m = (001) : (110)$ | $= 79\ 28$ | $79\ 25\frac{1}{2}$ |
| $c : n = (001) : (120)$ | $= 83\ 31$ | $83\ 25$ |
| $(b) : n = (010) : (120)$ | $=$ — | $25\ 38\frac{1}{2}$ |
| $(b) : m = (010) : (110)$ | $=$ — | $43\ 50$ |

## II. Krystallochemischer Theil.

Um die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung einer Reihe von Körpern zu chemisch-krystallographischen Untersuchungen verwenden zu können, muss man sich erst des Zusammenhanges klar sein, welchen die untersuchten Körper in chemischer Hinsicht zu einander besitzen. Dabei ist es für die Forschung am günstigsten, wenn sich dieselben auf einen gemeinschaftlichen Grundkörper beziehen und von diesem durch Substitution ableiten lassen.

In vorliegender Arbeit ist dies der Fall. Der der ganzen bearbeiteten Reihe zu Grunde liegende Ausgangskörper ist das Glykokoll.

Sarkosin, Hippursäure, die Tolur- und Methoxybenzursäuren, das Alanin und seine Abkömmlinge, das Methyl- und Benzoylalanin lassen sich auf jenes beziehen und durch verschiedenartige Substitution von ihm ableiten. Das Atomgefüge des Glykokolls stellt den Grundplan dar, der durch die Substitution wohl mehr oder minder geändert, nie aber gänzlich zerstört wird.

*) Infolge der parallel (100) herrschenden Spaltbarkeit war es möglich den $\sphericalangle \beta$ direct zu messen.

Innigere Beziehungen als zum Ausgangskörper zeigen die Abkömmlinge oftmals unter sich. Entscheidend dafür ist die Grösse und Aehnlichkeit des Substituenten. So lässt sich die *o*-Tolursäure sowohl vom Glykokoll als von der Hippursäure ableiten; von jenem durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe durch Toluyl, von diesem durch Ersatz eines Wasserstoffes des Benzolkernes durch Methyl.

Da die Veränderungen, welche durch Einführung des Methyls hervorgerufen werden, lange nicht so bedeutend sind, als die des weit grösseren Toluyls, so steht jene der Hippursäure sowohl in chemischer, als in krystallographischer Beziehung entschieden näher.

Eine Uebersicht über den chemischen Zusammenhang der bearbeiteten Körper giebt nachfolgende Tabelle, in welche zugleich die Beobachtungen eingezeichnet sind, welche ich bezüglich der Erhaltung oder Aenderung der Symmetrie des Krystallsystems gemacht habe. Das Zeichen »=« bedeutet für den Abkömmling Erhaltung, das Zeichen »—« Erniedrigung, das Zeichen »+« Erhöhung der Symmetrie des Systems in Bezug auf die seines Ausgangskörpers. So steht z. B. unter Sarkosin das Zeichen »+«. Die Symmetrie seines Krystallsystems ist also im Vergleiche zu dem seines Ausgangskörpers, dem Glykokoll, erhöht (monosymm.-rhomb.).

Der Tabelle möchte ich noch einige Bemerkungen vorausschicken.

Geht man vom monosymmetrischen Glykokoll aus und nimmt die Vertretung an gleichem Orte vor, so findet man eine Erhöhung der Symmetrie bei der Einführung von Methyl, Essigsäurrest und Benzoyl, eine Erhaltung derselben bei Einführung von Toluyl und Methoxybenzoyl. Allerdings macht die *o*-Methoxybenzursäure eine Ausnahme.

Betrachtet man die Hippursäure als Ausgangskörper, so tritt eine Verminderung der Symmetrie des Systemes ein, ob man nun das Radical Methyl an Stelle eines Wasserstoffes des Benzolkernes, der Amidogruppe oder des $CH_2$-Radicals einführt.

Leitet man das Methylalanin vom Sarkosin, das Benzoylalanin von der Hippursäure ab, beide durch analoge Substitution von $CH_3$, so kommt dies mit einem der in der Einleitung erwähnten Grundsätzen in Conflict, dass nämlich die Aenderung um so geringer, je grösser das Molekül, in welchem die Substitution vorgenommen wird. Denn die Hippursäure, deren Symmetrie erniedrigt wird, ist doch entschieden ein grösseres Molekül als das des Sarkosins, wo sie erhalten bleibt.

## Uebersichtstabelle.

Ausgangskörper: **Glykokoll,** $\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

a) Es wird an Stelle eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe eingeführt:

| | 1) $CH_3$ | 2) $CH_2.COOH$ | 3) $CO.C_6O_5$ |
|---|---|---|---|
| es entsteht: | Sarkosin | Diglycolaminsäure | Hippursäure |
| | + | + | + |
| | 4) $CO.C_6H_4.CH_3$ | | 5) $CO.C_6H_4.OCH_3$ |
| es entstehen: | drei Tolursäuren | | drei Methoxybenzursäuren |
| | *o* *m* *p* | | *o* *m* *p* |
| | = = = | | + = = |

b) Es wird an Stelle eines Wasserstoffatoms der $CH_2$-Gruppe eingeführt:

$CH_3$
es entsteht: Alanin
+

Ausgangskörper: **Alanin,** $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

a) Es wird an Stelle eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe eingeführt:

| 1) $CH_3$ | 2) $CO.C_6H_5$ |
|---|---|
| Methylalanin | Benzoylalanin |
| = | — |

Ausgangskörper: **Hippursäure,** $\begin{matrix} CH_2.N < \begin{matrix} CO.C_6H_5 \\ H \end{matrix} \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

a) Einführung eines Radicals an Stelle eines Wasserstoffes im Benzolkerne:

| | 1) $-CH_3$ | 2) $-OCH_3$ |
|---|---|---|
| es entstehen: | drei Tolursäuren | drei Methoxybenzursäuren |
| | *o* *m* *p* | *o* *m* *p* |
| | — — — | = — — |

b) Einführungs eines Radicals an Stelle des noch vorhandenen Wasserstoffatoms der $NH_2$-Gruppe:

$CH_3$
es entsteht: Benzoylsarkosin
—

c) Einführung eines Radicals an Stelle eines Wasserstoffes der $CH_2$-Gruppe:

$$CH_3$$

es entsteht: Benzoylalanin.

—

### Die Constitution des Glykokolls.

Das Glykokoll (Glycin) hat sowohl als Repräsentant der Amidosäuren, als aber namentlich infolge seines abnorm chemischen Verhaltens Anlass zu vielen Untersuchungen und chemischen Erörterungen gegeben.

Die Eigenschaft, dass es weder sauer noch alkalisch reagirt, suchte man durch die Annahme einer complicirteren Constitution zu erklären.

Während früher vorherrschend ein Doppelmolekül angenommen wurde, das ein inneres Salz bilde, also in der Weise:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; H \\ CH_2\overset{\frown}{NH_2OOC} \\ | \qquad\qquad\quad | \\ COOH\underset{\smile}{—}NCH_2 \\ \qquad\qquad\quad H_2 \end{array}$$

hat durch die Untersuchungen von Curtius und Schulz*) in neuerer Zeit die Anschauung mehr Raum gewonnen, dass man es doch nur mit der einfachen Molekulargrösse aber mit fünfwerthig wirkendem Stickstoff zu thun habe.

Die neuere Constitutionsformel ist demgemäss:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_3 \\ | \quad\;\; / \\ COO \end{array}$$

Geht man endlich von der Anschauung aus, dass das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht immer unbedingt saure Reaction bedingen müsse, sondern dass das Carboxyl, wie es im Glykokoll vorhanden ist, dieser Eigenschaft entbehre, was durch seine Stellung zum Amidradical verursacht sein kann, so kommt man zu der einfachsten Constitution, bei welcher die Amidogruppe unverändert als solche den Platz eines Wasserstoffatoms der Essigsäure vertritt, also folgendermassen:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} = \text{Amidoessigsäure.}$$

Da mir nun an der Art der Constitution meines Ausgangskörpers viel

*) Th. Curtius und Schulz, Ueber die Molekulargrösse des Glycins und des Glycinanhydrids (Ber. d. d. chem. Gesellsch. **23**, 3041). — Vergl. auch Einhorn (Ber. d. d. chem. Gesellsch. **16**, 2645); Curtius (Journ. für prakt. Chem. **26**, 155).

gelegen war, versuchte ich dieselbe mittelst krystallographischer Beziehungen zu discutiren. Ich wählte dazu die Glycol- und Monochloressigsäure.

Ausgehend von dem Gesichtspunkte, dass ähnliche Constitution ähnliche Krystallform resp. Krystallelemente bedingt, mussten diese Körper geeignet sein, irgend welche Aufklärung zu verschaffen.

Die Constitution der Monochloressigsäure ist ohne Frage die denkbar einfachste — ein Wasserstoffatom der Essigsäure ist durch ein Atom *Cl* ersetzt — und analog ist es mit der Glycolsäure, die Rolle des *Cl* spielt das Hydroxyl.

| Monochloressigsäure: | Glycolsäure: |
|---|---|
| $CH_2.Cl$ | $CH_2.OH$ |
| $COOH$ | $COOH$ |

Bei der Untersuchung ihrer Krystalle fand ich nun thatsächlich eine grosse Aehnlichkeit, hinsichtlich sowohl des Habitus als auch ihrer Winkelwerthe resp. Krystallelemente.

Glykokoll sowohl als Glycolsäure und Monochloressigsäure krystallisiren im monosymmetrischen Systeme und zeigen vollkommene Analogie im Auftreten ihrer Formen, Grösse der Axenschiefe, Lage der vollkommensten Spaltbarkeit etc.

Dies muss, gemäss den in der Einleitung gemachten Betrachtungen, auch der Fall sein, wenn man diese Körper sämmtlich als Abkömmlinge der Essigsäure betrachtet.

Denn, indem man in das Molekül der Essigsäure an Stelle eines Wasserstoffes (des $CH_3$-Rad.) *Cl*, *OH* oder $NH_2$ setzt, wird deren Grundbauplan nicht zerstört, sondern es tritt eine Aenderung nur an bestimmter Stelle ein, ohne den übrigen Theil weiter zu beeinflussen.

Derjenige Theil des Moleküls, der durch die Substitution in seinem Gefüge nicht geändert wird, und in dem neuen Körper ebenso wieder enthalten ist, kommt in der Krystallform unverkennbar zum Ausdruck.

Im gegebenen Falle zeigt sich dies am deutlichsten in der Zone, deren Axe vertical steht, also in der Prismenzone schlechthin. Die Axenverhältnisse können dies infolge der Axenschiefe weniger deutlich zum Ausdruck bringen, als die Winkel, unter welchen sich die Flächen schneiden. Nimmt man zu dem Ende jene vorübergehend folgendermassen:

| | |
|---|---|
| Glycolsäure | $a : b : c = 0{,}885 : 1 : 1{,}34$ |
| Glykokoll | $a : b : c = 0{,}8532 : 1 : 0{,}4530$ |
| Monochloressigsäure | $a : b : c = 0{,}8176 : 1 : 0{,}5633$ |

so ergeben sich die Prismenwinkel zu:

| | (100):(210) | (100):(110) | (100):(120) |
|---|---|---|---|
| Glycolsäure | 21°48′ | 38°40′ | 58° 0′ |
| Glykokoll | 21 38 | 38 25 | 57 46 |
| Monochloressigsäure | 21 6 | 37 39 | 57 4 |

Für die oben angenommenen Axenverhältnisse stellen die gemessenen Prismen vor:

bei Glycolsäure die Form $\{120\}\infty\breve{P}2$,
- Glykokoll die Formen $\{110\}\infty P$ und $\{210\}\infty\breve{P}2$,
- Monochloressigsäure die Form $\{210\}\infty\breve{P}2$.

Das Glykokoll nimmt hier, wie bei der Axenschiefe, die Mittelstellung ein. Diese beträgt bei

| Glycolsäure: | Glykokoll: | Monochloressigsäure: |
|---|---|---|
| 65° 0′ | 68° 21′ | 70° 43′ |

Wenn demnach durch Einführung von $(OH)$, $(NH_2)$ und $Cl$ an Stelle eines Wasserstoffatoms der Essigsäure Körper erzeugt werden, welche in Bezug auf Axenschiefe und Prismenzone die grössten Aehnlichkeiten aufweisen, so deutet dies entschieden darauf hin, dass ihre Constitution eine analoge ist.

Auf Grund dieser Beobachtung ist also die wahrscheinlichste Constitution des Glykokolls die, dass die Amidogruppe einfach als solche an das Kohlenstoffatom der $^{-}CH_3$-Gruppe der Essigsäure gebunden ist. $^{-}(NH_2)$ scheint im Glykokoll dieselbe Function zu erfüllen, welche in der Glycolsäure das $(OH)$ und in der Monochloressigsäure das $Cl$ besitzt.

Die Annahme einer complicirteren Constitution entbehrt — vom krystallographischen Standpunkte aus betrachtet — der Berechtigung.

Die Unähnlichkeit, welche die drei besprochenen Substituenten ($Cl$, $NH_2$, $OH$) an sich, d. h. infolge ihrer chemischen und sonstigen Verschiedenheit besitzen, äussert sich bei den Krystallformen der drei Substitutionsproducte hauptsächlich nur im Klinodoma. Diese lassen sich in einfacher Weise nicht mehr auf einander beziehen, wie dies aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, wo ich neben dem Winkelwerthe zwischen Basis und dem beobachteten Klinodoma $\{011\}\breve{P}\infty$ den berechneten Werth des ersten stumpferen resp. des ersten spitzeren gesetzt habe.

| | Gemessen: | Berechnet: | |
|---|---|---|---|
| Glykolsäure | $(001):(011) = 50°30'$ | $(001):(012)^* = 31°14'$ | * erstes stumpferes |
| Glykokoll | $(001):(011) = 22\ 50$ | $(001):(021)† = 40\ 6$ | † erstes spitzeres |
| Monochloressigs. | $(001):(011) = 28\ 0$ | $(001):(021)† = 46\ 45$ | |

Die Muttersubstanz der eben besprochenen Körper, die Essigsäure, ist krystallographisch bis jetzt noch nicht untersucht. Es möge mir erlaubt sein, hier einige Betrachtungen über ihre wahrscheinliche Krystallform anzustellen.

Wenn die schon mehrfach beobachtete Thatsache, dass in Verbindungen, welche mehrere substituirbare Atome besitzen, die Substitution nur eines

dieser Atome eine derartige Veränderung in der Krystallform hervorruft, dass die Symmetrie des neuen Systems eine geringere wird, sich auch hier bewährt, so müsste die Essigsäure rhombisch sein. Ferner müsste sich, infolge der Aehnlichkeit der Constitution mit obigen Körpern, eine Zone finden mit ähnlichen Winkeln wie sie in der Prismenzone z. B. der Amidoessigsäure gefunden worden sind, und wenn die morphotropische Kraft eines der Substituenten nur in Herbeiführung der Axenschiefe sich äusserte, wie es mehrfach beobachtet, so müsste auch eine der gemessenen Klinodomenzonen in der Essigsäure zum Ausdruck kommen.

Nachdem nunmehr der Ausgangskörper genügend discutirt, gehe ich zu dessen Abkömmlingen über.

### Das Sarkosin.

Substituirt man an Stelle eines Wasserstoffes der Amidogruppe des Glykokolls das Radical Methyl, so entsteht ein an der Luft ziemlich leicht zerfliesslicher Körper, das Methylglykokoll oder Sarkosin. Seine Constitution wird allgemein folgendermassen angenommen:

$$\begin{array}{l} CH_2.N < \begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array} \\ | \\ COOH\,. \end{array}$$

Man sieht, dass durch die Substitution von dem Molekül des Glykokolls ein Theil unverändert geblieben ist. Dies giebt sich auch in der Krystallform kund, indem die Prismenzone fast genau mit der des Glykokolls übereinstimmt.

| | Glykokoll: | Sarkosin: |
|---|---|---|
| (100):(110) = | 38° 25′ | 38° 31′ |

Die Hauptänderung, welche eintritt, also die morphotropische Wirkung des Methyls, ist die Aufhebung der Axenschiefe und die damit verbundene Symmetrieerhöhung des Systems. Sarkosin ist rhombisch; doch stimmt auch das Axenverhältniss für $c$ recht gut mit dem des Glykokolls überein, wenn man das gemessene Klinodoma $\{011\}\mathcal{P}\infty$ als $\{012\}\frac{1}{2}\mathcal{P}\infty$ betrachtet. Es ist dann

für Glykokoll $c = 0{,}9060$
- Sarkosin $c = 0{,}9038$

und die diesbezüglichen Winkel ergeben sich zu:

| | Glykokoll: | | Sarkosin: |
|---|---|---|---|
| (001):(011) = | 40° 6′ | und | 42° 6′ |

Es ist also auch in der Klinodomenzone durch die Substitution keine wesentliche Aenderung vor sich gegangen.

### Die Diglykolaminsäure.

Diese Säure kann vom Glykokoll, allenfalls auch vom Sarkosin abgeleitet werden. Im ersten Falle wird $H$ durch den Essigsäurerest $^{-}CH_2.COOH$, im zweiten durch die Carboxylgruppe $^{-}COOH$ substituirt.

Glykokoll: $CH_2.N<^{H}_{H}$ | $COOH$

Sarkosin: $CH_2.N<^{CH_3}_{H}$ | $COOH$

Diglykolaminsäure: $CH_2.N<^{CH_2.COOH}_{H}$ | $COOH$.

Die Diglykolaminsäure giebt bei der gewählten Stellung auf Grund ihrer Messungen ein Axenverhältniss zu $a = 0{,}7055$ und $c = 0{,}4738$. Betrachtet man das die Axe $c$ bestimmende Längsdoma $q$ als $\{012\}\frac{1}{2}\breve{P}\infty$, so erhält man ein Axenverhältniss zu $a = 0{,}7055$ und $c = 0{,}9476$, welches sich dem des Glykokolls und Sarkosins besser anpasst.

Axenverhältnisse auf Grund der Messungen:

| | Glykokoll: | Sarkosin: | Diglykolaminsäure: |
|---|---|---|---|
| $a$ | $= 0{,}8532$ | $0{,}7959$ | $0{,}7055$ |
| $c$ | $= 0{,}4530$ | $0{,}9038$ | $0{,}4738$ |

Angenommene Axenverhältnisse:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $a$ | $= 0{,}8532$ | $0{,}7959$ | $0{,}7055$ |
| $c$ | $= 0{,}9060$ | $0{,}9038$ | $0{,}9476$ |

Für diese ergeben sich die Werthe:

| | Glykokoll: | Sarkosin: | Diglykolaminsäure: |
|---|---|---|---|
| $(100):(101)$ | $= 32^{\circ}59'$ | $41^{\circ}22'$ | $36^{\circ}40'$ |
| $(001):(011)$ | $= 40\ 6$ | $42\ 6$ | $43\ 27$ |
| $(100):(110)$ | $= 38\ 25$ | $38\ 31$ | $35\ 12$ |

Hieraus sieht man am besten ihre Beziehungen zum Glykokoll wie auch zum Sarkosin. Während die Säure in der Querdomenzone eine Mittelstellung zwischen diesen beiden einnimmt, nähert sie sich in der Längsdomenzone mehr dem Sarkosin. In der Prismenzone herrscht die gleiche, allerdings geringe, Abweichung.

Geht man bei der Ableitung vom Glykokoll aus, so zeigt sich, dass die morphotropische Kraft des Essigsäurerestes mit der des Methyls ziemlich gleich ist. Durch beide wird die Symmetrie des Systemes erhöht, der Winkel $(100):(101)$ und $(001):(011)$ vergrössert.

Legt man das Sarkosin zu Grunde, so findet man, dass durch die Substitution von $^{-}COOH$ das System erhalten bleibt. Die morphotropische Wirkung des Carboxyls scheint sich auf die alleinige grosse Aenderung in der Querdomenzone zu beschränken.

Chemisch liegt allerdings die Ableitung vom Glykokoll bedeutend näher.

### Die Hippursäure.

Die Hippursäure entsteht aus Glykokoll ebenso durch Substitution eines Atoms Wasserstoff der Amidogruppe durch das Radical Benzoyl, wie das Sarkosin durch Substitution vom Methyl:

$$CH_2.N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \qquad CH_2.N<\begin{matrix}CO.C_6H_5\\H\end{matrix}$$
$$COOH \qquad\qquad COOH.$$

Es müssen demnach Beziehungen vorhanden sein zwischen Glykokoll und Hippursäure einerseits, Sarkosin und Hippursäure andererseits.

Wenn durch die Einführung des Radicals Benzoyl ein dem Sarkosin analog constituirter Körper entsteht, so muss auch dessen Krystallform eine dem Sarkosin ähnliche sein. Tritt das Benzoyl an dieselbe Stelle, welche das Methyl im Sarkosin einnimmt, so muss die Aenderung, welche das Benzoyl hervorbringt, ungefähr dieselbe sein, als die des Methyls. Kleine Differenzen sind bei der bedeutenden Verschiedenheit der Grösse beider Radicale nicht in Betracht zu ziehen.

Nun findet man thatsächlich die Krystallform der Hippursäure in ihren Elementen mit der des Sarkosins nahe verwandt. Das Axenverhältniss schwankt bei $a$ und $c$ um je ca. vier Hundertel, die Winkel $1\frac{1}{2}^0$ bis $3^0$. Beide sind rhombisch, ihre Hauptspaltbarkeit geht parallel der Basis, nur die optische Axenebene hat auffallenderweise eine verschiedene Lage.

Ich gebe die wichtigsten Vergleichswinkelwerthe hier an.

| | | Sarkosin: | Hippursäure: |
|---|---|---|---|
| (100):(110) | = | 38°31′ | 40° 0′ |
| (001):(011) | = | 42 6 | 40 45 |
| (100):(101) | = | 41 22 | 44 14 |
| Axenverhältnisse $a$ | = | 0,7959 | 0,8391 |
| Axenverhältnisse $c$ | = | 0,9038 | 0,8646 |

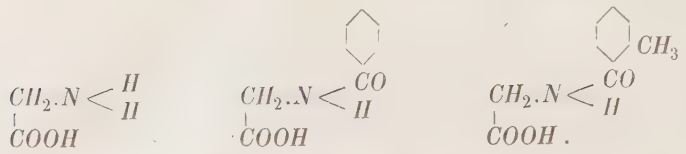
Die morphotropische Wirkung des Benzoyls ist demnach eine fast gleiche mit der des Methyls. Es ist dies bei der geringen Grösse des Ausgangsmoleküles sehr bemerkenswerth.

Durch die Vergleichung mit Sarkosin sind auch die Beziehungen zum Glykokoll gegeben und ist es daher nicht nöthig diese besonders zu erörtern.

### Die Tolursäuren.

Diese Säuren können sowohl mit dem Glykokoll als mit der Hippursäure in nähere Beziehungen gebracht werden. Von ersterem kann man sie abgeleitet denken durch Substitution des Radicals Toluyl an Stelle eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe, von letzterem durch Substitution von Methyl im Benzoylkern.

Glykokoll: Hippursäure: o-Tolursäure:



Zu diesen beiden Ausgangskörpern müssen sich auch krystallographische Beziehungen finden lassen.

Wäre das Radical Toluyl, welches in das Molekül des Glykokolls eintritt, ebenso als ein bloss nach einer Richtung hin veränderndes wirkendes Radical aufzufassen, wie es das Methyl oder Benzoyl in den eben beschriebenen Körpern war, so müsste auch die Tolursäure einen dem Sarkosin oder der Hippursäure ähnlichen, krystallographischen Charakter zeigen. Sie müsste bei Erhaltung des rhombischen Systemes Aehnlichkeit in den Winkeln analoger Zonen besitzen und sich in allen sonstigen Beziehungen der Hippursäure am nächsten anschliessen.

Da es nun nicht so ist, giebt dies einen Beweis dafür, dass das Toluyl einen gänzlich anderen morphotropischen Charakter besitzt.

Es ist dies leicht erklärlich, wenn man sich überlegt, dass im Radical Toluyl das Radical Methyl mit dem Radical Benzoyl gleichsam combinirt ist. Durch diese Combination scheint die Eigenwirkung nicht aufgehoben, dieses wie jenes bringt seine morphotropische Kraft zur Geltung und die morphotropische Wirkung des Toluyls ist die Summe seiner Componenten, Benzoyl und Methyl.

Substituirt man nun einen Wasserstoff der Amidogruppe des Glykokolls durch Toluyl, so bildet sich infolge der Aenderung, welche der im Toluyl enthaltene, restirende Theil des Benzoyls hervorruft, gewissermassen zuerst die Hippursäure, dann führt auch noch das miteingeführte Methyl seine Aenderungen herbei und das Product ist die Krystallform der Tolursäure. Man kann dies am besten an der Hand der sphärischen Projection verfolgen (vergl. nächste Seite). Man sieht daraus, wie die Prismenzone erhalten bleibt und die Aenderungen nur in der Quer- und Längsdomenzone vor sich gehen. In Wirklichkeit sind diese selbstverständlich als gleichzeitig vor sich gehend anzunehmen.

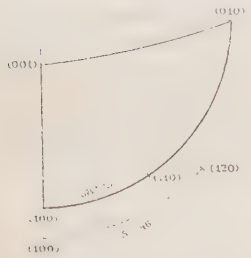
(S. die nebenstehende Figur oben.)

Man kann daher das Toluyl als ein zweifach wirkendes Radical bezeichnen, da, wie es scheint, seine morphotropische Kraft sich nach zwei Richtungen hin besonders geltend macht.

Durch diese Anschauung, welche zunächst nur für den gegebenen Fall gilt, ist zwischen der Krystallform des Glykokolls und der der o-Tolursäure eine Brücke hergestellt.

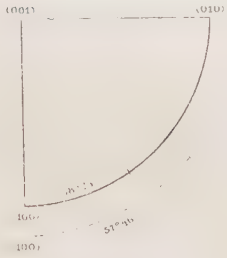
Glykokoll.

Neigung nach vorn.



I. Stadium.

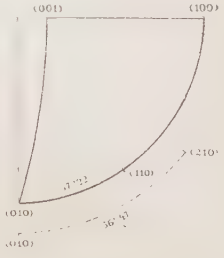
Wirkung des Benzoylrestes:
Die Neigung nach vorn wird aufgehoben.
(Hippursäurestadium.)



II. Stadium.

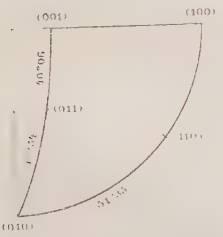
Wirkung des Methyls:
Es wird wiederum Neigung, aber nach rechts herbeigeführt.

*o*-Tolursäure.

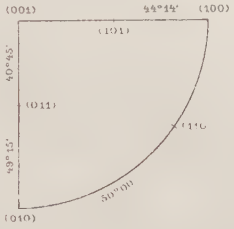


Während so bei der *o*-Tolursäure noch innige Beziehungen zum Glykokoll nachweisbar sind, verlieren sich diese mehr und mehr bei der *m*- und *p*-Säure. Immerhin sind aber auch hier noch gewisse Aehnlichkeiten vorhanden, namentlich wenn man der Hippursäure die Vermittelung einräumt. Es ist dies aus Folgendem leicht ersichtlich.

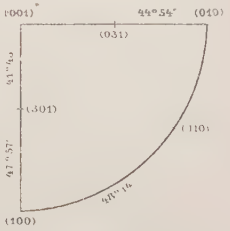
Glykokoll.



Hippursäure.



*m*-Tolursäure.



Dabei ist:

| | | |
|---|---|---|
| ↓ | ↓ | ↓ |
| $a = 0{,}8532$ | $a = 0{,}8391$ | $a = 1{,}1198$ |
| $c = 0{,}4530$ | $c = 0{,}8616$ | $c' = 1{,}0038$ *). |

In engerer Beziehung als zur *o*-Tolursäure stehen *m*- und *p*-Tolursäure unter sich. Ihre Hauptwinkelwerthe zeigen gute Uebereinstimmung.

Ich führe die wichtigsten derselben hier an.

| | *m*-Tolursäure**): | *p*-Tolursäure: |
|---|---|---|
| $\measuredangle\beta$ | $= 89^0\,42'$ | $85^0\,32'$ |
| $(001):(011)$ | $= 53\ 14$ | $53\ 55$ |

*) $c'$ ist das Dreifache der in der Beschreibung angegebenen Axengrösse.

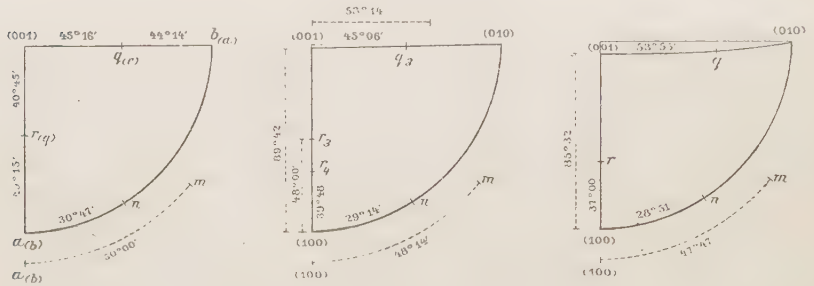
**) Die hier angenommene Axengrösse für $c$ ist die vierfache der in der Beschreibung angegebenen.

| | *m*-Tolursäure: | *p*-Tolursäure: |
|---|---|---|
| (100):(110) | = 48°14′ | 47°47′ |
| (100):(101) | = 39 48 | 37 1 |

Bei der Vergleichung der *m*-Tolursäure mit der Hippur- und der *p*-Tolursäure drängte sich mir die Vorstellung auf, dass jene gleichsam eine Mittelstellung zwischen diesen Säuren einzunehmen strebe und in ihren Winkelwerthen wie Axenverhältnissen sowohl der einen, wie der anderen Säure gerecht zu werde suche. Der anormale Werth für die Axe *c* *) weist mit Entschiedenheit darauf hin.

Diese Erscheinung fällt am meisten in's Auge, wenn man die sphärischen Projectionen dieser drei Säuren nebeneinander betrachtet.

Hippursäure. *m*-Tolursäure. *p*-Tolursäure.




Dabei ist:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $a = 1{,}1918$ | | $a = 1{,}1198$ | | $a = 1{,}1058$ |
| $c = 1{,}0271$ | ⟶ | $3c = 1{,}0038$ | | |
| | | $4c = 1{,}3384$ | ⟶ | $c = 1{,}3763$ |

Die Werthe $r_3$ und $q_3$ gelten für $3c$, $r_4$ und $q_4$ für $4c$.

Man sieht eine factische Anpassung der Krystallformen der *m*-Tolursäure sowohl an die der Hippur- als an die der *p*-Tolursäure.

Nimmt man für die Verticalaxe der *m*-Tolursäure den Werth $3c$, so schliesst sich dieselbe in Quer- und Längsdomenzone an die Hippursäure an; nimmt man jedoch $4c$, so steht sie in denselben Zonen in engster Fühlung mit der *p*-Tolursäure. In der Prismenzone kommt die Mittelstellung ebenfalls deutlich zum Ausdruck.

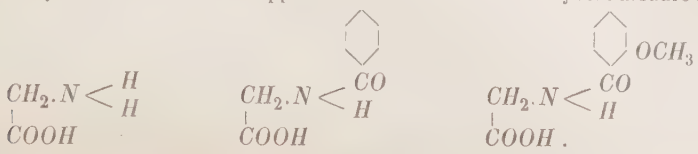
### Die Benzursäuren.

Diese Säuren bilden ein vollkommenes Analogon zu den Tolursäuren. Wie diese können sie sowohl vom Glykokoll, wie von der Hippursäure und

*) Vergl. *m*-Tolursäure, I. Theil.

zwar in ganz analoger Weise abgeleitet werden. Nur ist der Substituent statt Toluyl das Radical Methoxybenzoyl bezw. statt Methyl das Radical Methoxyl.

Glykokoll: Hippursäure: *o*-Methoxybenzursäure:



Man möchte deshalb erwarten, dass die Beziehungen zu den Ausgangskörpern analog seien denen, welche die Tolursäuren zu diesen besitzen.

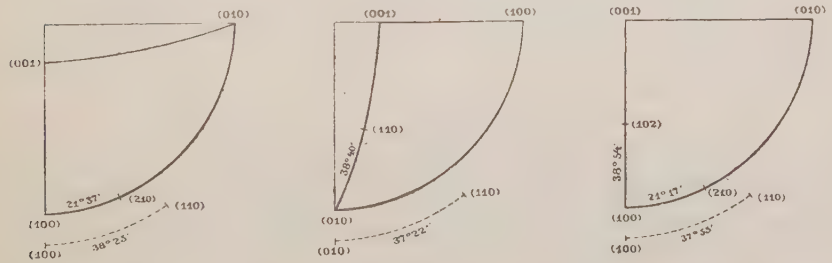
Dies trifft auch zum grössten Theile, aber nicht ganz zu, denn solch' innige Beziehungen zur Hippursäure, wie sie besonders die *m*-Tolursäure zeigte, sind hier nicht mehr vorhanden.

An das Glykokoll erinnert am meisten — ähnlich wie bei den Tolursäuren — die *o*-Säure. Sie hat mit jenem die Prismenzone gemein und könnte die morphotropische Wirkung des Methoxybenzoyls in der alleinigen Aufhebung der Axenschiefe und Aenderung in der Längsdomenzone gesucht werden.

In Verfolgung meiner Ansicht, welche ich über die Wirkungsweise des Toluyls ausgesprochen habe, betrachte ich das Methoxybenzoyl als Toluyl + Sauerstoff und seine morphotropische Kraft als Summe der Einzelwirkungen dieser beiden Bestandtheile. Da Toluyl Tolursäurekrystalle erzeugt, kann man auch die Benzursäurekrystalle als solche betrachten, allein mehr oder minder geändert durch die morphotropische Wirkung des Sauerstoffes. Diese Ansicht findet in der *o*-Benzursäure ihren Ausdruck in dem Auftreten eines Querdomas, das sich in der entsprechenden Zone der *o*-Tolursäure mit den gleichen Winkeln wiederfindet.

Zur Uebersicht der Beziehungen der *o*-Benzursäure zum Glykokoll als zur *o*-Tolursäure diene Folgendes:

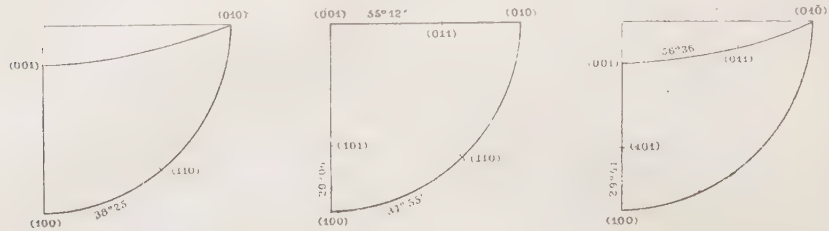
Glykokoll. *o*-Tolursäure. *o*-Benzursäure.




Die morphotropische Wirkung des Sauerstoffes beruht bei der *o*-Benzursäure in der Aufhebung der Axenschiefe der Tolursäure.

Während somit die *o*-Benzursäure in einer Zone in inniger Beziehung zum Glykokoll bleibt, leitet sie in der Quer- und Längsdomenzone zur *m*- und *p*-Säure über. Es wird dies aus Folgendem ersichtlich:

Glykokoll. *o*-Benzursäure. *m*-Benzursäure.




Noch viel innigere Beziehungen als zur *o*-Säure besitzen *m*- und *p*-Säure — analog der *m*- und *p*-Tolursäure — unter sich. Hier sind die Aehnlichkeiten so überraschende, dass man, wie ich schon im beschreibenden Theile bemerkt habe, an eine Identität der beiden Säuren denken könnte. Die optische Untersuchung jedoch beweist, dass dies nicht der Fall ist.

Zur Vergleichung gebe ich die wichtigsten Winkelwerthe hier neben einander an.

| | *m*-Benzursäure: | *p*-Benzursäure: |
|---|---|---|
| $\measuredangle\beta$ | = 73° 7′ | 73°31′ |
| (100):(101) | = 29 6 | 29 41 |
| (100):(110) | = 46 43 | 46 9 |
| (001):(011) | = 56 36 | 55 31 |

Diese ausserordentlich grosse Aehnlichkeit ist eine ganz merkwürdige Erscheinung. Sie ist ein Ausnahmefall einer der gewöhnlichsten Beobachtungen, dass mit der verschiedenen Stellung des Substituenten auch eine Verschiedenheit der Krystallform verbunden ist.

Ein Vergleich der *m*- und *p*-Benzursäure mit den entsprechenden Tolursäuren giebt eine annähernde Uebereinstimmung in der Prismen- und Längsdomenzone. Querdomenzone, sowie die Axenschiefe zeigen grosse Verschiedenheit.

| | Tolursäuren | | Benzursäuren | |
|---|---|---|---|---|
| | *m*- | *p*- | *m*- | *p*- |
| (001):(011) | = 53°14′ | 53°55′ | 56°36′ | 55°31′ |
| (100):(110) | = 48 14 | 47 47 | 46 43 | 46 9 |
| (100):(101) | = 39 48 | 37 5 | 29 6 | 29 41 |
| (100):(001) | = 89 42 | 85 32 | 73 7 | 73 31 |

Einige Beziehungen, welche die *p*-Benzursäure zum Benzoylalanin zeigt, werden bei diesem Körper näher besprochen werden.

### Das Alanin.

Dieses lässt sich vom Glykokoll dadurch ableiten, dass man sich ein Atom Wasserstoff der $CH_2$-Gruppe durch das Radical Methyl ersetzt denkt.

| Glykokoll: | Alanin: |
|---|---|
| $H$ | $CH_3$ |
| $CH.NH_2$ | $CH.NH_2$ |
| $COOH$ | $COOH$. |

Man möchte demnach innige Beziehungen zwischen der Krystallform des Glykokolls und Alanins erwarten.

Dies ist nun nicht der Fall. Das stete Auftreten zweier Prismen (*n* und *m*) könnte als einzige Erinnerung an die Krystallform des Glykokolls bezeichnet werden, sonst findet sich aber auch nicht die geringste Aehnlichkeit.

Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Constitution des Alanins eine andere ist, als die des Glykokolls. Vielleicht ist das Molekül doppelt, wie man es früher beim Glykokoll annahm, oder salzähnlich.

Endlich wäre es auch möglich, dass diese Verschiedenheit der Krystallformen auf einer anderen, besonders in letzterer Zeit häufig beobachteten Ursache beruht, die darin besteht, dass die Krystallmolekel der vorliegenden Körper aus einer verschieden grossen Anzahl von chemischen Molekeln aufgebaut sind. In diesem Falle ist dann selbstverständlich ein Rückschluss auf die Constitution unthunlich und führt ein Vergleich der Krystallformen stets zu unerwarteten Resultaten, wenngleich die Constitution des chemischen Molekels thatsächlich eine vollkommen analoge ist.

Dies möchte ich hier besonders betonen, da ich in den ferneren Betrachtungen auf diese Möglichkeit keine weitere Rücksicht genommen, sondern dieselben unter der Annahme gleich grosser Krystallmolekel, d. h. solcher mit gleicher Anzahl chemischer Molekel durchgeführt habe.

Dass das Alanin gesondert für sich steht, beweist auch das Fehlen jeder Beziehung zum Methylalanin, wie das im Nachfolgenden näher besprochen werden wird.

### Das Methylalanin.

Dieses steht im selben Verhältnisse zum Alanin, wie das Sarkosin zum Glykokoll. Es müsste also ebenso innige krystallographische Beziehungen zum Alanin besitzen, wie jenes zum Glykokoll, wenn die beiden Molekel sich nur durch den Substituenten unterschieden, also folgendermassen constituirt wären:

| Alanin: | Methylalanin: |
|---|---|
| $CH_3$ | $CH_3$ |
| $CH.NH_2$ | $CH.N<\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$ |
| $COOH$ | $COOH$. |

Dies scheint nun nicht der Fall zu sein, denn es fehlt diesen beiden Körpern jegliche krystallographische Beziehung. Wie man das Alanin auch immer stellen mag, man kann keine Zone finden, die mit dem Methylalanin in Einklang zu bringen wäre. Es folgt daraus, gleiche Grösse*) der Krystallmolekel angenommen, mit ziemlicher Gewissheit, dass die Constitution des Alanins eine andere ist und mit der des Methylalanins nichts gemein hat.

Andererseits erinnert das Methylalanin mit Entschiedenheit an das Sarkosin.

Von diesem kann es abgeleitet werden durch Substitution eines Wasserstoffatoms der $^{-}CH_2$-Gruppe durch Methyl:

| Sarkosin: | Methylalanin: |
|---|---|
| | $CH_3$ |
| $CH_2.N<\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$ | $CH.N<\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$ |
| $COOH$ | $COOH$. |

Die ausserordentlich geringe Aenderung, welche bei dieser Substitution das Methyl hervorruft, ist ein schöner Beweis der Abhängigkeit der morphotropischen Kraft eines Substituenten von dem Orte, wo er ersetzend eintritt. Während das Methyl an Stelle eines Wasserstoffes der Amidogruppe substituirt eine verhältnissmässig grosse Aenderung nach sich zieht, ist dieselbe in diesem Falle kaum von Bedeutung.

Die wichtigsten Vergleichswerthe sind:

| | Sarkosin: | Methylalanin: |
|---|---|---|
| (100):(101) | = 41°22′ | 41° 4′ |
| (100):(110) | = 38 31 | 36 32 |
| (001):(011) | = 42 6 | 40 22 |
| Axenverhältnisse | $a$ = 0,7959 | $a$ = 0,7406 |
| | $c$ = 0,9038 | $c$ = 0,8501 |

### Das Benzoylalanin.

Obwohl ebenfalls ein Abkömmling des Alanins, erinnert auch dieser Körper in seiner Krystallform wenig an dasselbe. Er steht zu ihm genau in dem Verhältnisse, in welchem die Hippursäure zum Glykokoll steht und möchte man deshalb auch analoge Beziehungen erwarten. Diese sind aber nicht vorhanden, ausser in Bezug auf die Prismenzone, welche allerdings einen ziemlich annähernden Winkelwerth zeigt.

*) Vergl. S. 41.

| | Alanin: | Benzoylalanin: |
|---|---|---|
| (100):(110) = | 44° 55′ | 46° 26′ |

Wenn man aber das gänzliche Fehlen einer Verwandtschaft zum Methylalanin erwägt, kommt man zu der Vermuthung, dass die grosse Annäherung obiger Winkelwerthe dem Zufalle zuzuschreiben ist.

Bedeutend ähnlicher, sowohl in der Ausbildung als in den Winkelwerthen, ist das Benzoylalanin seinem Analogon, der Hippursäure. Die Beziehungen zu dieser sind chemisch die analogen wie die des Methylalanins zum Sarkosin. Man erwartet demnach auch krystallographisch ähnliche Beziehungen. Diese sind auch vorhanden:

| | Hippursäure: | Benzoylalanin: |
|---|---|---|
| (100):(101) = | 44° 14′ | 44° 39′ |
| (001):(011) = | 40 45 | 39 45 |

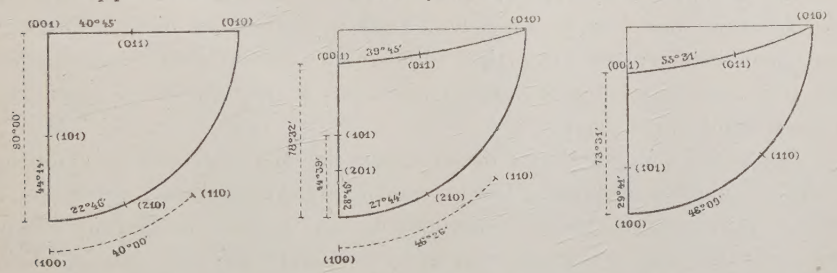
Methylalanin und Benzoylalanin haben nur die Längsdomenzone mit einander gemein.

| | Methylalanin: | Benzoylalanin: |
|---|---|---|
| (001):(011) = | 40° 22′ | 39° 45′ |

Endlich findet sich noch eine auffallende Beziehung zur *p*-Benzursäure. Das durch Vermittelung des Sauerstoffes an den Benzolkern gebundene Methyl hat, wie es scheint, im Molekül dieselbe Stellung inne, wie das an den Kohlenstoff gebundene Methyl des Benzoylalanins.

Dadurch sind gleichsam zwei bekannte Zonen im Benzoylalanin realisirt resp. combinirt und stellt dieses deshalb das Mittelglied zwischen jenen beiden dar. Es besitzt sowohl in der Prismen- als in der Querdomenzone Werthe, welche sich einerseits der Hippursäure, andererseits der *p*-Benzursäure anpassen. Man erkennt dies am deutlichsten bei Betrachtung der neben einandergestellten sphärischen Projectionen.

Hippursäure. Benzoylalanin. *p*-Benzursäure.




Die Axenverhältnisse bringen die Mittelstellung des Benzoylalanins ebenfalls deutlich zum Ausdruck.

| Hippursäure: | Benzoylalanin: | *p*-Benzursäure: |
|---|---|---|
| $a = 0{,}8391$ | $a = 1{,}0728$ ⟶ | $a = 1{,}0856$ |
| $c = 0{,}8646$ ⟶ | $c = 0{,}8506$ | $c = 1{,}5183$ |

## Schlusswort.

So viele Einzelbeziehungen sich auch bei der Untersuchung vorliegender Reihe ergeben haben, ein Grundsatz von allgemeiner Gültigkeit lässt sich darin nicht finden.

Sind ja selbst die in der Einleitung erwähnten Beziehungen zum Theil in Widerspruch mit der Beobachtung.

Sogar die häufigst beobachtete Erscheinung, dass die Krystallformen von Körpern, welche aus einer gemeinsamen Grundverbindung durch Substitution an verschiedenem Orte entstanden, verschieden sind, erleidet in den Benzursäuren eine Ausnahme.

Das, was in vorliegender Arbeit besonders hervortritt, sind die unverkennbaren Beziehungen zwischen chemischer Constitution und Krystallform. Der gleiche Atombau äussert sich in der gleichen Krystallform; ändert sich jener, so ändert sich diese. Dieser Satz geht durch die ganze Reihe.

Daraus entspringt der hohe Werth, den die krystallochemischen Untersuchungen bei der Aufklärung der Constitution besitzen können.

Nicht nur, dass man dieselbe auf Grund der Analogie mit einem anderen Körper mit höchster Wahrscheinlichkeit zu bestimmen vermag, man ist sogar im Stande auf dem Wege selbständiger Schlüsse zu der Constitution bezw. Krystallform eines Substitutionsproductes oder des Ausgangskörpers zu gelangen*).

Ersteres habe ich beim Glykokoll, letzteres bei der Essigsäure versucht.

Eine merkwürdige Thatsache habe ich bei der *m*-Tolursäure und *o*-Benzursäure bemerkt: das Bestreben einer Anpassung an zwei verschiedene Körper und die daraus entspringende Einnahme einer Mittelstellung. Die ausserordentlich wechselnden Formen und die schwierige Krystallisation stehen damit ohne Zweifel in innigem Zusammenhange.

Die Annahme von zweifach wirkenden Substituenten oder vielmehr die Specialisirung der morphotropischen Kraft derselben ist meines Wissens neu, doch insofern gerechtfertigt, als man sich dadurch die Aenderungen und Umwandlungen besser vergegenwärtigen kann, dieselben gewissermassen verfolgbar werden.

Ein tieferes Verständniss des Wesens der Morphotropie ist dadurch allerdings nicht gewonnen. Dieses, sowie die Aufklärung ihrer Gesetze ist erst dann möglich, wenn noch eine Anzahl anderer Reihen mit einem gemeinschaftlichen Ausgangskörper untersucht sein werden. Dazu fehlt es aber oftmals am Material oder irgend welchen sonst nöthigen Bedingungen.

*) Fock, Einleitung in die chemische Krystallographie. Leipzig 1888.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.